



Marta Sofia Martins Pacheco

Licenciada em Geologia
(ramo de Geologia Aplicada e do Ambiente)

Análise da variabilidade e dispersão espacial elementar em solos e sedimentos por micro fluorescência de raios X – um caso de estudo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Geológica

Orientadora: Sofia Verónica Trindade Barbosa, Professora Auxiliar,
FCT/UNL

Co-orientador: António Alberto Dias, Professor Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Doutor Nuno Gonçalo Figueiredo de Freitas Leal,
Prof. Auxiliar Convidado – FCT/UNL

Vogais: Doutor José António de Almeida, Prof. Associado
com Agregação – FCT/UNL
Doutora Sofia Verónica Trindade Barbosa, Prof.^a
Auxiliar – FCT/UNL



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro, 2020

Análise da variabilidade e dispersão espacial elementar em solos e sedimentos por micro fluorescência de raios X – um caso de estudo

Copyright © Marta Sofia Martins Pacheco, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

À minha mãe, ao meu pai e à minha irmã

Agradecimentos

Seria ideal iniciar os agradecimentos sem mencionar a pandemia que actualmente enfrentamos. No entanto, e talvez por isso, os agradecimentos tornam-se ainda maiores, visto que atravessámos em conjunto (orientadores e aluna) uma fase com diferentes contornos das teses realizadas até então. Por isso, e em primeiro lugar, quero deixar o meu sincero agradecimento aos meus orientadores, a Prof.^a Dr.^a Sofia Barbosa e o Prof. Dr. António Dias, pelo continuo encorajamento e auxílio prestado na presente tese.

Agradeço também aos familiares e amigos pelas palavras certas nos momentos certos e pelo apoio durante esta jornada.

Por último, a minha eterna gratidão à minha mãe, ao meu pai e à minha irmã, pelo constante incentivo, companheirismo e amizade, e aos quais dedico esta tese.

Resumo

A presente tese tem como objectivo estabelecer um procedimento de análise de amostras heterogéneas com o M4 TORNADO, através do estudo da variabilidade e distribuição espacial dos elementos químicos constituintes de um grupo de amostras de solo e sedimentos, recolhidas na área da antiga mina de São Domingos, localizada no concelho de Mértola (Portugal), em plena Faixa Piritosa Ibérica (FPI).

Após a peneiração das amostras em quatro classes (≥ 2 mm, < 2 mm e ≥ 500 μ m, < 500 μ m e ≥ 250 μ m e < 250 μ m) no laboratório, as amostras foram analisadas sob a forma de pastilhas no M4 TORNADO, um espectrómetro de micro fluorescência de raios X (μ -XRF) de energia dispersiva, da Bruker Nano GmbH. Esta técnica, aplicada de forma semi-quantitativa, permitiu identificar e quantificar elementos químicos presentes nas amostras, bem como obter a sua distribuição espacial através do mapeamento individual de cada elemento nas amostras de solo.

O principal desafio no estudo realizado consistiu no facto de as amostras serem granulares e heterogéneas, o que dificulta a sua análise e conduz a variabilidades altas nos resultados. É ainda de revelar a existente escassez de trabalhos desenvolvidos neste equipamento com este tipo de amostras, tendo-se tornado necessário a verificação dos melhores procedimentos possíveis a adoptar de modo a assegurar a obtenção de resultados suficientemente fidedignos e representativos da realidade em estudo.

Neste sentido, os resultados obtidos foram tratados estatisticamente, permitindo estabelecer a relação entre as concentrações dos elementos e a sua variabilidade e distribuição nas amostras. As interpretações realizadas e a análise dos resultados em termos locais (análise por ponto múltiplo) e espaciais (mapeamentos) permitiu desenvolver um procedimento que se sugere para futuras análises de solos ou sedimentos, em que se recorre à técnica de μ -XRF de energia dispersiva.

Foi também possível verificar que as amostras demonstram a forte relação que os solos e sedimentos nesta área têm para com a geologia local, refletindo os efeitos da anomalia geoquímica regional em que se insere a antiga área mineira de São Domingos.

Palavras-chave: solos, elementos químicos, μ -XRF, mapeamento espacial, análise de variabilidade, *K-means*

Abstract

The main purpose of the current thesis is to establish a procedure of analysis for heterogeneous samples with the M4 TORNADO, through the study of the variability and distribution of the chemical elements that constitute soil and sediment samples collected at the former mine of São Domingos located in the Mértola region (Southern Portugal), in the Iberian Pyrite Belt (IPB).

After sieving the samples in four classes (≥ 2 mm, < 2 mm to ≥ 500 μ m, < 500 μ m to ≥ 250 μ m and < 250 μ m) in the laboratory, the samples were analysed in the shape of pellets with the M4 TORNADO, an energy dispersive micro X ray fluorescence (μ -XRF) spectrometer by Bruker Nano GmbH. This technique, applied as a semi-quantitative method, allows the identification and quantification of the chemical elements in the samples as well as to obtain the elements distribution by mapping them individually.

The main challenge of this study relies on the fact that the samples are granular and heterogeneous which complicates its analysis and leads to high variabilities in the results. It is equally important to note the existing scarcity of works developed with this equipment with this type of samples, thus being necessary to verify the best possible procedures to adopt to secure the obtained data is trustworthy and representative of the reality in study.

In this sense, the results were treated statistically, allowing to establish a relationship between the concentrations of the elements, its variability and distribution in the samples. The resulting interpretations and the data analysis in terms of points (multiple point analysis) and distribution (mapping) allowed the development of a procedure suggested for future analysis in soils or sediments using the energy dispersive μ -XRF.

It was also possible to verify that the samples demonstrate the strong relationship that the soils and sediments in this area have with the local geology, reflecting the effects of the regional geochemical anomaly where the area of the former mine of São Domingos is located.

Keywords: soils, chemical elements, μ -XRF, mapping, analysis of variability, K-means

Índice

AGRADECIMENTOS.....	VII
RESUMO.....	IX
ABSTRACT	XI
ÍNDICE	XIII
LISTA DE FIGURAS.....	XVII
LISTA DE TABELAS.....	XXI
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS.....	XXIV
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	27
1.1. ENQUADRAMENTO E OBJECTIVO	27
1.2. ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO	29
CAPÍTULO 2 – ENQUADRAMENTO DO CASO DE ESTUDO	31
2.1. ENQUADRAMENTO GEOGRÁFICO.....	31
2.2. ENQUADRAMENTO GEOLÓGICO.....	32
2.3. ENQUADRAMENTO PEDOLÓGICO.....	39
CAPÍTULO 3 – ESTADO DA ARTE	43
3.1. ANÁLISE DE SOLOS COM RECURSO À TÉCNICA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X: ESTUDOS REALIZADOS	43
3.1.1. Panorama internacional	44
3.1.2. Panorama nacional	45
3.2. ANÁLISE DE SOLOS NA ANTIGA ÁREA MINEIRA DE SÃO DOMINGOS.....	46

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS	55
4.1. PROVENIÊNCIA, MATERIAIS E OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	55
4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	58
4.3. MÉTODO DE ANÁLISE E EQUIPAMENTO	62
4.4. FILTROS.....	78
CAPÍTULO 5 – OBTENÇÃO E VALIDAÇÃO DOS DADOS	80
5.1. OBTENÇÃO DOS DADOS	80
5.1.1. Análise por ponto múltiplo	82
5.1.2. Mapeamento	84
5.2. VALIDAÇÃO DA SÉRIE DE DADOS	85
CAPÍTULO 6 – METODOLOGIA DE ANÁLISE.....	91
6.1. PROGRAMAS INFORMÁTICOS	91
6.1.1. ESPRIT Bruker Software	91
6.1.2. Programa R	93
6.2. MÉTODOS DE ANÁLISE ESTATÍSTICA	94
CAPÍTULO 7 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	105
7.1. ANÁLISE UNIVARIADA, BIVARIADA E MULTIVARIADA	108
7.2. ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS MAPEAMENTOS.....	142
7.3. SÍNTESE E INTERPRETAÇÃO CONJUNTA DE RESULTADOS.....	172
CAPÍTULO 8 – PROPOSTA DE PROCEDIMENTO	175
8.1. PROPOSTA DE PROCEDIMENTO DE ANÁLISE A ADOPTAR	176
CAPÍTULO 9 – CONSIDERAÇÕES FINAIS	180
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	185
ANEXOS	199
ANEXO I – TABELAS ORIGINAIS (SD1 E SD3)	200
ANEXO II – ESPECTROS E TABELAS (SD1 E SD3)	212
ANEXO III – IMAGENS DA ANÁLISE POR PONTO MÚLTIPLO	260
ANEXO IV - TABELA DE ENERGIAS DE EMISSÃO DE RAIOS X	272
ANEXO V – RESULTADOS DA ESTATÍSTICA E TESTE DE NORMALIDADE	274
ANEXO VI – IMAGENS DOS MAPEAMENTOS.....	285
ANEXO VII – PROJEÇÕES RGB E K-MEANS	294

Lista de figuras

Figura 1.1 - Esquema da metodologia de análise estatística	28
Figura 2.1 - Localização da Mina de São Domingos. Modificado de Pérez-López et al., 2010 .	32
Figura 2.2 - Mapa geológico da ZSP mostrando as localizações dos depósitos mais importantes de sulfuretos maciços polimetálicos FPI (Almodóvar et al., 2019).....	33
Figura 2.3 – Diagrama esquemático do fenómeno de alteração hidrotermal ocorrido na FPI (Candeias, 2008)	34
Figura 2.4 – Carta de resíduos da área de São Domingos. Adaptado de Álvarez-Valero et al., 2008	39
Figura 2.5 - Excerto da Carta de Solos da área da mina de São Domingos. Adaptado de Carvalho, 2018 (sem escala)	40
Figura 4.1 - Localização dos locais de recolha das amostras SD1, SD2 e SD3 (Base e Topo). Imagem obtida (e adaptada) do Google Earth	55
Figura 4.2 - (a) Local (W-E) aproximado da recolha da amostra SD1 (fotografia por S. Barbosa) e panorâmica do vale com rejeitos, a 18 de Julho de 2019	56
Figura 4.3 – Aspectos do solo (W-E), do qual provém a amostra SD2. Fotografia de S. Barbosa (18 de Julho de 2019).....	57
Figura 4.4 – (a) Perspectiva do local de recolha das amostras SD3 (N-S) e (b) recolha das amostras SD3 topo e SD3 base (W-E). Fotografias por S. Barbosa (18 de Julho de 2019)	57
Figura 4.5 - Detalhe de uma fracção da amostra de solo SD1 (à esquerda) e amostra de sedimentos SD3 (base).	58
Figura 4.6 – Agitador e coluna de peneiros e frascos com as fracções obtidas para a amostra SD1	59
Figura 4.7 – Moinho de bolas planetário (fonte: www.retsch.pt) e amostra SD1 (TQ) antes de ser moída no moinho	60
Figura 4.8 – Aspecto da prensa de bancada (com agregante utilizado à frente) e do cilindro onde é colocada a amostra para prensagem	60
Figura 4.9 – Aspecto da amostra “normal” (a) e após a aplicação do agregante (b)	61

Figura 4.10 – Aspecto de algumas das pastilhas obtidas.....	62
Figura 4.11 – a) Modelo da ampola utilizada por Röntgen (Salgueiro, 1995); b) Sombras dos raios catódicos: modelo da ampola utilizada por Crookes (Crookes, 1879 in Baigrie, 2002).....	64
Figura 4.12 – Enquadramento dos raios X no espectro electromagnético. Adaptado de Abu-Elsaoud & Abdel-Azeem, 2020.....	65
Figura 4.13 – Esquema de um tubo de raios X. Adaptado de Khalid et al., 2015	66
Figura 4.14 – Esquema da interacção dos raios X com a matéria e alguns dos efeitos resultantes	69
Figura 4.15 – Rendimento do electrão de Auger e do raio X consoante o número atómico (Z). Adaptado de: http://www.wikiwand.com/en/Auger_electron_spectroscopy [acedido a 7 de Julho de 2020]	70
Figura 4.16 – Aspecto de um espectro de emissão de energias características dos elementos: (a) esquema geral de um espectro, (b) espectro obtido com o filtro Al12.5	72
Figura 4.17 – Principais componentes do M4 TORNADO (a) e interior da câmara com um esquema do processo de excitação da amostra e detecção dos elementos constituintes (b). Adaptado de Bruker, 2015 e Rodrigues et al., 2018	73
Figura 4.18 - Pico de escape do Ti e pico corrigido à direita (a vermelho). Adaptado de Haschke, 2014	75
Figura 4.19 – Localização dos picos do Ti, V e Cr e sobreposição dos picos dos elementos Pb e As, com esquema à parte ilustrativo deste fenómeno adaptado de Nagata et al., 2001..	76
Figura 4.20 - Esquematização da dimensão das partículas na superfície de uma amostra e a sua contribuição para a emissão de radiação. Modificado de Ichikawa & Nakamura, 2016....	77
Figura 4.21 – Comparação entre espectro obtido sem filtros (a vermelho) e com o filtro AlTiCu (a azul). Adaptado de: https://www.portaspecs.com/customising-your-analysis/ [acedido a 4 de Setembro de 2020]	79
Figura 5.1 - Amostra SD1-1 (TQ) com filtro Al12.5, analisada por ponto múltiplo, com a mira de focagem a vermelho. Ampliação: x10 µm	81
Figura 5.2 – Espectro característico dos elementos identificados na amostra SD1-1 (TQ) com filtro Al12.5	83
Figura 5.3 - Posição dos pontos efectuados durante a análise por ponto múltiplo para a amostra SD3-2 (Base), de fracção < 2 mm e ≥ 500 µm (com o filtro AlTiCu). Ampliação: x10 µm.	83
Figura 5.4 – Exemplo do mapeamento dos elementos Mn, Fe, Zn e As da amostra SD1-1 (≥ 2 mm), com o filtro AlTiCu	85
Figura 5.5 - Ilustração da diferença entre exactidão (a) e precisão (b). Fonte (e adaptado de): https://www.precisa.co.uk/difference-between-accuracy-and-precision-measurements/ [acedido a 22 de Agosto de 2020].....	86
Figura 5.6 - Comparação do efeito dos elementos S e Pb no espectro	87
Figura 5.7 - Desconvolução dos elementos Rh e Zr no software que acompanha o M4 TORNADO	88
Figura 5.8 - Comparação entre os espectros para cada ponto da SD3-1 Base (≥ 2 mm), com o filtro Al12.5	89
Figura 6.1 – Esquema de cálculo do M-Quant. Adaptado de: https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado/technical-details/m-quant.html [acedido a 15 de Abril de 2020]	93

Figura 6.2 - Exemplo de um gráfico Q-Q (Lane, 2013).....	96
Figura 6.3 – Exemplo de um círculo de correlação entre elementos químicos (entre os quais se encontram as componentes principais) gerado através do R	101
Figura 6.4 - Projecção espacial das coordenadas RGB para o Si, com o primeiro conjunto em destaque	102
Figura 6.5 - Aplicação dos métodos para estimação de área de ocorrência mínima do Si.....	104
Figura 6.6 - Aplicação dos métodos para estimação de área de ocorrência máxima do Si.....	104
Figura 7.1 – SD1: Médias dos valores das concentrações (em %) dos elementos por fracção granulométrica, obtidos com o filtro Al12.5	106
Figura 7.2 – SD1: Média dos valores das concentrações (em %) dos elementos por fracção granulométrica, obtidos com o filtro AlTiCu	107
Figura 7.3 – SD3: Média dos valores das concentrações (em %) dos elementos por fracção granulométrica, obtidos com o filtro A12.5	107
Figura 7.4 – SD3: Média dos valores das concentrações (em %) dos elementos por fracção granulométrica, obtidos com o filtro AlTiCu	108
Figura 7.5 - Histogramas do Al, Si, Mn e As por filtro AlTiCu (“FP”).....	109
Figura 7.6 - Q-Q plot da distribuição das concentrações dos elementos Al, Si, Cu e Y analisados com o FP	110
Figura 7.7 - Boxplots para as concentrações dos elementos Ti, Mn e Fe, com e sem outliers	111
Figura 7.8 - Boxplots das concentrações dos elementos por fracção, do conjunto SD1 (com todos os outliers e sem os principais outliers).....	112
Figura 7.9 - Boxplots das concentrações dos elementos por fracção, do conjunto SD3 (com todos os outliers e sem os principais outliers).....	113
Figura 7.10 - Diagrama com os coeficientes de correlação entre os elementos do conjunto SD1 analisado com o filtro AlTiCu, com outliers, sem outliers e sem outliers e elementos redundantes	117
Figura 7.11 – SD1: Diagramas de dispersão entre os pares de elementos Si-Fe, Si-Ga, Ga-Fe e Si-Rb	118
Figura 7.12 - Diagramas de dispersão dos pares Si-Fe, Si-Rb, Si-Ga e Ga-Fe.....	120
Figura 7.13 - Mapa factorial de indivíduos e mapa factorial de variáveis do conjunto SD1, com o filtro AlTiCu e com outliers	121
Figura 7.14 - Mapa factorial de indivíduos e mapa factorial (círculo de correlação) de variáveis após a remoção do ponto 54	125
Figura 7.15 – Círculo de correlação com as contribuições das variáveis após remoção do ponto 54	126
Figura 7.16 – Mapas factoriais das variáveis com a contribuição de cada elemento por ordem	127
Figura 7.17 – Agrupamento das concentrações dos elementos por fracção granulométrica ..	128
Figura 7.18 – Biplot da contribuição das variáveis quantitativas em função da granulometria	129
Figura 7.19 - Biplot da distribuição de variáveis quantitativas em função das amostras	130
Figura 7.20 – Mapa factorial de indivíduos após a remoção dos outliers	131
Figura 7.21 - Círculo de correlação com as contribuições das variáveis (sem outliers).....	133
Figura 7.22 - Mapas factoriais de variáveis com as principais contribuições por ordem (sem outliers)	134

Figura 7.23 – Cluster por grupos granulométricos e por grupos de amostras analisadas com o filtro AlTiCu (“FP”), sem outliers	135
Figura 7.24 – Biplots das concentrações dos elementos por classes (TQ, TM e granulometrias) para o conjunto SD1 (sem outliers)	136
Figura 7.25 – Biplots por grupos de amostras (sem outliers)	136
Figura 7.26 - Gráfico de componentes principais das variáveis para SD3 FP (com e sem outliers)	137
Figura 7.27 - Diferenças entre médias por categorias, das concentrações do Al e Si	140
Figura 7.28 - Diferenças entre médias por categorias, das concentrações do K e Ni.....	140
Figura 7.29 - Diferenças entre médias por categorias, das concentrações do Ga, Rb e Sr	141
Figura 7.30 - Percentagens mínimas prováveis de ocorrência de Si na fracção > 2 mm. Escala: 2000 µm (presente na primeira imagem)	145
Figura 7.31 - Percentagens máximas prováveis de ocorrência de Si na fracção > 2 mm. Escala: 2000 µm (presente na primeira imagem)	146
Figura 7.32 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Si em área no TQ	147
Figura 7.33 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Si em área na fracção TM	147
Figura 7.34 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Si em área na fracção < 500 µm e ≥ 250 µm	148
Figura 7.35 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Si em área na fracção < 2 mm e ≥ 500 µm	148
Figura 7.36 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Si em área na fracção < 250 µm	149
Figura 7.37 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Mn em área por fracção	151
Figura 7.38 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Fe em área no TQ	153
Figura 7.39 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Fe em área no TM	153
Figura 7.40 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Fe em área na fracção < 2 mm e ≥ 500 µm	154
Figura 7.41 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Fe em área na fracção ≥ 2 mm	154
Figura 7.42 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Fe em área na fracção < 500 µm e ≥ 250 µm	155
Figura 7.43 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Fe em área na fracção < 250 µm	155
Figura 7.44 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Al em área por fracção	157
Figura 7.45 - Distribuição das percentagens de ocorrência de Ca em área por fracção	159
Figura 7.46 - Distribuição das percentagens de ocorrência de K em área por fracção.....	160
Figura 7.47 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Ti em área por fracção	161

Figura 7.48 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Ni em área por fracção	163
Figura 7.49 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Cu em área por fracção	164
Figura 7.50 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Zn em área por fracção	166
Figura 7.51 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Ga em área por fracção	168
Figura 7.52 - Mapeamento e percentagens de ocorrência de As em área para a fracção > 2 mm	169
Figura 7.53 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de As em área por fracção	170
Figura 7.54 – Distribuição espacial com as percentagens mínimas e máximas de Sr em área por fracção	171
Figura 7.55 - Quantidades mínimas e máximas prováveis das concentrações do Zn e K em área	172
Figura 8.1 - Proposta de procedimento para análise de amostras heterogéneas no M4 TORNADO	179

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Resumo das unidades litológicas pertencentes às estruturas da região de Mértola e suas idades.....	35
Tabela 3.1 - Estudos nacionais realizados para os elementos químicos em solos	45
Tabela 3.2 - Principais características do depósito de São Domingos e sua mineração (compilado de Matos et al., 2012)	46
Tabela 3.3 – Arsenatos (compilado de Abreu et al., 2009).....	48
Tabela 3.4 – Concentrações totais de Cu, As e Pb (compilado de Santos et al., 2012).....	50
Tabela 3.5 - Excerto da tabela das concentrações dos elementos nos solos da área mineira de São Domingos. Adaptado de Santos et al. (2011)	51
Tabela 3.6 – Média das concentrações dos elementos em vários locais em São Domingos (ad. Quental et al., 2002b). As unidades estão iguais às da tabela original	52
Tabela 4.1 - Coordenadas aproximadas do local de recolha das amostras SD	56
Tabela 4.2 - Aspecto das amostras de solo e sedimentos	58
Tabela 4.3 – Quantidade de pastilhas pertencente às amostras SD1 e SD3	61
Tabela 4.4 - Resumo das vantagens e inconvenientes da μ -XRF por energia dispersiva.....	63
Tabela 5.1 - Condições para os mapeamentos	84
Tabela 5.2 – Duração dos mapeamentos das amostras SD1	84
Tabela 5.3 - Comparação entre os valores da concentração (%) do Si entre as amostras SD3-1 e SD3-2 Base TQ com o filtro AlTiCu (FP).....	90
Tabela 6.1 – Exemplo de percentagem ("Pct") de RGB agrupado em oito clusters para o Si. 103	
Tabela 7.1 - Elementos químicos identificados	105
Tabela 7.2 - Parâmetros estatísticos SD1 por filtro AlTiCu ("FP") com outliers	109
Tabela 7.3 - Normalidade da distribuição para o conjunto SD1 analisado com o filtro AlTiCu (FP)	114
Tabela 7.4 - Normalidade da distribuição para o conjunto SD3	114
Tabela 7.5 - Matriz de correlação de Pearson entre elementos para o conjunto SD1 analisado com o filtro AlTiCu (FP), com outliers.....	115

Tabela 7.6 - Matriz de correlação de Pearson entre elementos para o conjunto de SD1 analisado com o filtro AlTiCu (FP), sem outliers.....	116
Tabela 7.7 - Matriz de correlação de Pearson entre elementos para o conjunto SD3 analisado com o filtro AlTiCu ("FP").....	119
Tabela 7.8 - Variância SD1 FP	122
Tabela 7.9 - Resultados dos primeiros 50 indivíduos (com outliers)	123
Tabela 7.10 - Resultados dos restantes 29 indivíduos (com outliers)	124
Tabela 7.11 - Variância SD1 FP (sem outliers)	131
Tabela 7.12 – Resultados das variáveis (sem outliers)	132
Tabela 7.13 - Resultados ANOVA para SD1	138
Tabela 7.14 - Resultados do teste de Kruskal-Wallis para SD1	139
Tabela 7.15 - Resultados ANOVA para SD3	139
Tabela 7.16 - Resultados do teste de Kruskal-Wallis para SD3	139
Tabela 7.17 - Imagens e referência das amostras mapeadas	143
Tabela 7.18 - Percentagens de ocorrência em área, do Si	144
Tabela 7.19 - Percentagens de ocorrência em área, do Mn.....	150
Tabela 7.20 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) em área do Fe	152
Tabela 7.21 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Al em área por fracção	156
Tabela 7.22 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Ca em área por fracção...	158
Tabela 7.23 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de K em área por fracção	160
Tabela 7.24 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Ti em área por fracção	161
Tabela 7.25 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Ni em área por fracção	162
Tabela 7.26 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Cu em área por fracção...	162
Tabela 7.27 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Zn em área por fracção ...	165
Tabela 7.28 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Ga em área por fracção...	167
Tabela 7.29 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de As em área por fracção ...	169
Tabela 7.30 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Sr em área por fracção.....	171

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

Al – Alumínio

AMD – Drenagem de Águas Ácidas (*Acide Mine Drainage*)

As – Arsénio

bv – Xistos borra de vinho

Ca – Cálcio

CAIS UGA – *Center for Applied Isotope Studies, University of Georgia*

cps – contagens por segundo (*counts per second*)

Cu – Cobre

CVS – Complexo Vulcano-Sedimentar

FAMD – Análise factorial (*Factorial Analysis of Mixed Data*)

Fe – Ferro

Fm. – Formação

Fm. Fq – Formação Filito-quartzítica

FPI – Faixa Piritosa Ibérica

FP – Faixa Piritosa

Ga – Gálio

GFQ – Grupo Filito-Quartzítico

HCPC – *Clustering* hierárquico baseado nos componentes principais (*Hierarchical Clustering based on Principal Components*)

Id – Limite de detecção dos elementos

IQR – amplitude interquartil (*Interquartile Range*)

MIT – *Massachusetts Institute of Technology*

Mn – Manganês

Ni – Níquel

PCA – Análise dos componentes principais (*Principal Component Analysis*)

Rb – Rubídio

Rh – Ródio

SDD – *Silicon Drift Detector*

Si – Silício

STHDA – *Statistical Tools for High-throughput Data Analysis*

Sr – Estrôncio

Ti – Titânio

Un. – Unidade

VMDS – Depósitos Vulcanogénicos de Sulfuretos Maciços (*Volcanogenic Massive Sulphide Deposits*)

W – Tungsténio

Xn – Xistos negros

XRD – Difracção de raios X (*X-Ray Diffraction*)

XRF – Fluorescência de raios X (*X-Ray Fluorescence*)

Y – Ítrio

Zn – Zinco

ZSP – Zona Sul Portuguesa

μ-XRF – Micro-fluorescência de raios X (*Micro X-Ray Fluorescence*)

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Enquadramento e objectivo

O presente trabalho engloba o estudo de dados obtidos através da análise de amostras de solo (SD1) e sedimentos (SD3) recolhidos na antiga área mineira de São Domingos e visa elaborar uma metodologia de análise para amostras heterogéneas com recurso à técnica de micro fluorescência de raios X (μ -XRF) por energia dispersiva, aplicada através do espectrómetro da Bruker Nano GmbH, o M4 TORNADO.

Tendo sido sugerido o tema da presente dissertação pelos orientadores, esta temática foi aceite com agrado, visto que se trata de uma área de interesse da aluna, especialmente pelo contacto com alguns métodos até então desconhecidos pela própria, nomeadamente o uso da micro fluorescência de raios X com o M4 TORNADO.

Para além disso, este tema foca um campo ainda pouco explorado, mas cuja técnica revela grande potencial, pelo que não só deve ser desenvolvido como também encorajado para que mais trabalhos possam ser feitos neste âmbito. As principais vantagens da técnica aplicada devem-se ao facto de consistir num método não destrutivo e de permitir detectar vários elementos em simultâneo. Permite também estimar as suas concentrações e avaliar as amostras a 2D através do mapeamento individual dos elementos químicos.

Assim, por forma a concretizar o objectivo estabelecido, foram recolhidas quatro amostras designadas por SD1, SD2, SD3 base e SD3 topo. No entanto, apenas duas das amostras recolhidas puderam ser analisadas devido às restrições causadas pela pandemia.

As amostras SD1 e SD2 correspondem a solos; a SD3 base a sedimentos e a SD3 topo a margas/argilas. A SD3 foi recolhida no fundo da ribeira de São Domingos, que à data das recolhas se encontrava completamente seca, dando um aspecto fracturado às margas/argilas que sobrepõem os sedimentos, devido à sua secagem pelos raios solares.

Após a recolha, devido acondicionamento e identificação das amostras, estas foram transportadas para o laboratório, onde foram separadas por granulometrias. Antes da sua separação, conservou-se para motivos de estudo (e conforme será discutido no capítulo 4) parte da amostra original, i.e., tal qual como foi recolhida sendo, por isso, designada por TQ (“Tal Qual”). Do TQ foi retirada outra porção para moagem tendo sido, por isso, designada por TM (“Tudo Moído”).

O principal desafio da aplicação desta técnica nas amostras recolhidas, reside na sua heterogeneidade: mesmo após moagem continuam a apresentar micro granularidade. Porém, nas fracções inferiores a 250 µm e no TM esta dificuldade é atenuada visto que as amostras possuem matrizes mais homogéneas.

Os resultados obtidos com as análises elaboradas no âmbito da presente dissertação, foram tratados estatisticamente por forma a estudar a sua variabilidade nas diferentes fracções das amostras. A metodologia empregue para a análise estatística dos dados obtidos apoiou-se nos métodos, cujas etapas se apresentam no esquema da figura 1.1.



Figura 1.1 - Esquema da metodologia de análise estatística

Deste modo, através do tratamento estatístico das amostras, procurou-se fazer um estudo da variabilidade e distribuição das concentrações dos elementos identificados para compreender o seu comportamento por fracção granulométrica.

Devido ao carácter maioritariamente experimental (e exploratório) da presente dissertação, surgiu a necessidade de elaborar uma tese extensa, por se tornar necessário explicar diversos conceitos fundamentais para o entendimento da técnica aplicada a amostras heterogéneas, bem como devido ao elevado número de resultados obtidos.

Como tal, através dos passos aplicados para a análise das amostras recolhidas, é elaborada uma proposta de procedimento para que futuros utilizadores a analisar este tipo de amostras (i.e., heterogéneas) com recurso ao M4 TORNADO possam ter uma base que os guie, visto que esta área ainda consiste num vasto campo por explorar. Para além disso, encoraja-se que os futuros trabalhos desenvolvidos consigam ter o seu próprio procedimento, ajustado através daquele que é sugerido no Capítulo 8, por forma a colmatar as necessidades encontradas durante as análises pelos utilizadores.

1.2. Organização do trabalho

A presente dissertação é composta por nove capítulos, sendo que neste primeiro capítulo se integra a introdução ao tema, bem como o seu objectivo e respectivo enquadramento. Os restantes capítulos apresentam os seguintes conteúdos:

- Capítulo 2 - fornece uma revisão dos panoramas nacional e internacional quanto à aplicação da técnica de micro fluorescência de raios X (μ -XRF). Contém também uma revisão dos trabalhos efectuados para o estudo de amostras de solo recolhidas na antiga área mineira de São Domingos;
- Capítulo 3 - apresenta o enquadramento da área de estudo, dividindo-se em enquadramento geográfico, geológico e mineiro e, por fim, pedológico.
- Capítulo 4 - apresenta a proveniência e obtenção das amostras estudadas e descreve os métodos utilizados para a sua preparação e análise. Este capítulo engloba, portanto, a apresentação da técnica de μ -XRF aplicada, no que se refere aos seus fundamentos físicos.
- Capítulo 5 - descreve o processo da obtenção dos dados através das modalidades de análise por ponto múltiplo e mapeamento, proporcionadas pelo M4 TORNADO, bem

como a validação dos dados através do *software* que acompanha o espectrómetro, i.e., a forma como os dados foram validados, já que o local de recolha das amostras não tem amostras padrão para uma calibração directa dos valores obtidos. Ou seja, não existem valores tabelados que possam ser comparados com os resultados obtidos.

- Capítulo 6 - apresenta os programas utilizados para a análise dos dados, bem como os métodos estatísticos empregues para o seu estudo;
- Capítulo 7 - discute os resultados das análises (por ponto múltiplo e mapeamentos) obtidos com recurso ao espectrómetro e tratados estatisticamente;
- Capítulo 8 – apresenta uma proposta de procedimento para guiar futuros trabalhos realizados com o mesmo tipo de equipamento e amostras;
- Capítulo 9 – contém as considerações finais (conclusões) do estudo desenvolvido.

Capítulo 2 – Enquadramento do caso de estudo

2.1. Enquadramento geográfico

Situada no SE de Portugal (N37° 40' 10.9'', W7° 29' 43.9''), a Mina de São Domingos (fig. 2.1) pertence ao distrito de Beja, concelho de Mértola (Baixo Alentejo) e à freguesia de Corte do Pinto. Encontra-se a cerca de 5 km da fronteira com Espanha, ocupando uma área de aproximadamente 16 km² (Abreu *et al.*, 2009; Matos *et al.*, 2012).

Esta área é atravessada pela ribeira de São Domingos, afluente do rio Chança (por sua vez, um afluente do rio Guadiana). Este curso de água corresponde ao mais afectado pela drenagem de efluentes ácidos (i.e., drenagem ácida de minas, AMD), apresentando elevadas concentrações em Fe, Al, Mn, Co, Cu, As, Sb e Ni (Laneiro, 2012).

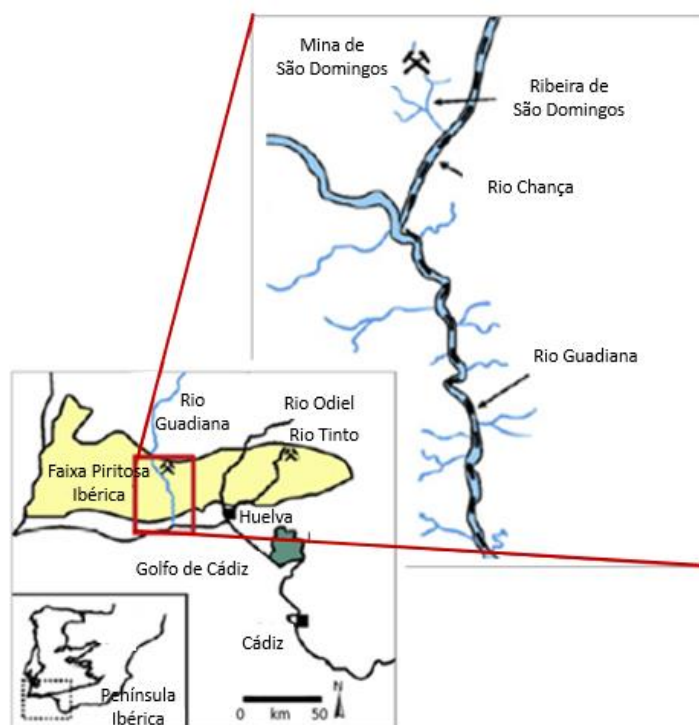


Figura 2.1 - Localização da Mina de São Domingos. Modificado de Pérez-López *et al.*, 2010

2.2. Enquadramento geológico

A Mina de São Domingos situa-se no sector Norte da Faixa Piritosa Ibérica (FPI) que se integra na Zona Sul Portuguesa (ZSP). A FPI, que se encontra representada na figura 2.2, é um importante depósito de sulfuretos maciços polimetálicos (VMSD) à escala mundial, estimando-se que contenha mais de 2000 Mt de depósitos de sulfuretos maciços, sendo que os maiores incluem as minas de Rio Tinto (em Espanha), com mais de 500 Mt, e de Neves Corvo com ≥ 300 Mt (Almodóvar *et al.*, 2019).

Abrangendo o território da Península Ibérica que se estende entre o Baixo Alentejo, o Norte do Algarve e a Andaluzia, a FPI tem uma extensão de 230 km e 40 km de largura, estimando-se que os seus depósitos se formaram entre o Fameniano tardio e o início do Viseano (Matos *et al.*, 2006b; Almodóvar *et al.*, 2019). Durante a orogenia Varisca, a FPI sofreu deformações polifásicas intensas.

Esta área é considerada uma província metalogénica, devido à presença de cerca de 90 jazigos de pirite, associados ao Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS), datado entre o Fameniano Superior e o Viseano Superior (\approx entre 370 e 325 Ma), correspondendo,

respectivamente, aos períodos Devónico e Carbónico, ambos pertencentes à Era Paleozóica (Éon Fanerozóico).

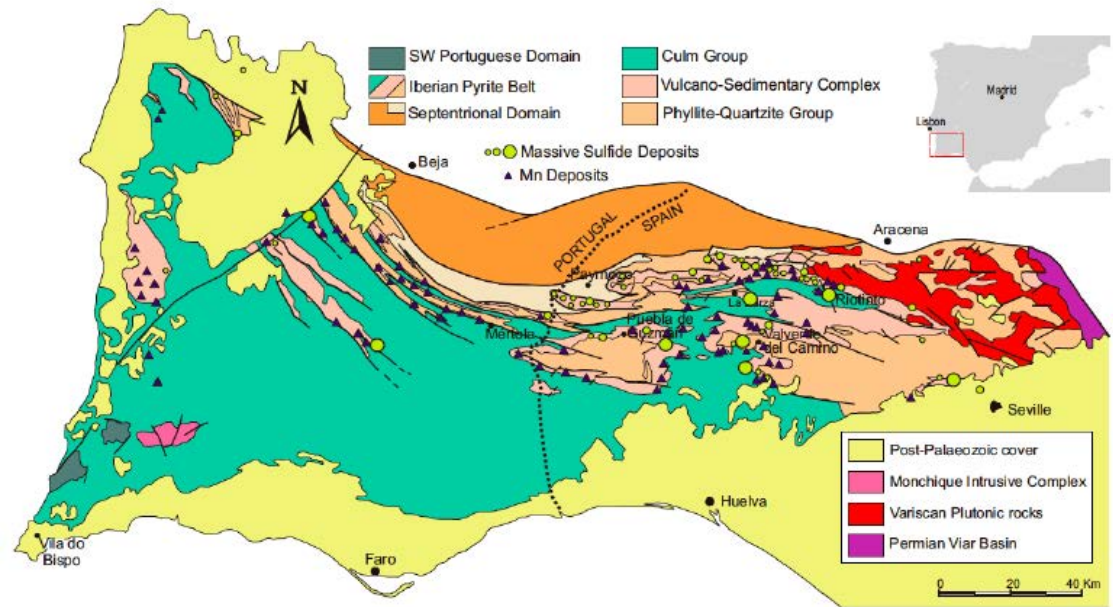


Figura 2.2 - Mapa geológico da ZSP mostrando as localizações dos depósitos mais importantes de sulfuretos maciços polimetálicos FPI (Almodóvar *et al.*, 2019)

Em geral, a formação dos depósitos de sulfuretos maciços e de óxidos de ferro (Fe) e manganês (Mn) na FPI, está relacionada com a alteração hidrotermal (fig. 2.3), cujos fluidos carregados de metais, maioritariamente Cu, Zn e Pb, interagem com a rocha encaixante, causando a sua precipitação e gerando uma troca iónica. As rochas pelas quais circularam os fluidos apresentam, por isso, halos de alteração (Gonçalves & Mateus, 2019).

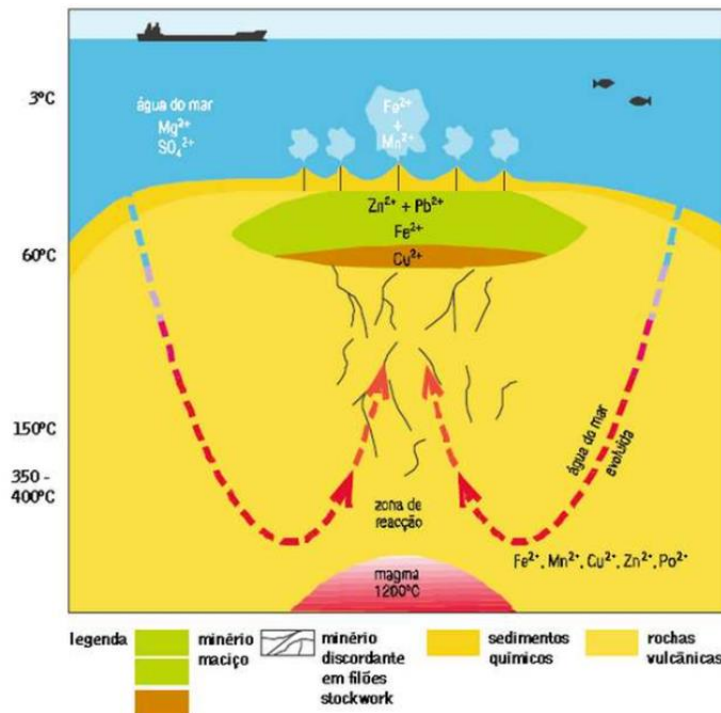


Figura 2.3 – Diagrama esquemático do fenómeno de alteração hidrotermal ocorrido na FPI (Candeias, 2008)

Assim, o jazigo da FPI correlaciona-se com o modelo clássico dos VMS: maciços tabulares a lenticulares no seu topo, com disseminação de sulfuretos através de veios, responsáveis pelas mineralizações em *stockwork* (Almodóvar *et al.*, 2019).

Uma vez que a mina de São Domingos possui uma geologia rica e complexa, segue-se uma descrição das unidades litológicas que compõem esta zona, para melhor compreender o enquadramento geológico da antiga mina. Apesar do objectivo da presente dissertação não se focar na geologia é, no entanto, interessante ficar a conhecê-la, uma vez que a geologia local contribui para a constituição dos solos da antiga mina.

Algumas destas unidades são de idade ainda indeterminada, pelo que apenas têm estimativas que são seguidas por um ponto de interrogação para indicar tal facto. Outro aspecto importante a ter em conta antes de se prosseguir, é o facto de, e tal como Oliveira & Silva (2007) salientam, todas as rochas que esta área integra se encontrarem afectadas por episódios de metamorfismo regional ou local (hidrotermal), em geral de baixo grau.

A mina de São Domingos é dominada pela geologia da região de Mértola que é constituída pelo Grupo do Chança (incluído no antiforma do Pulo do Lobo), pelos ramos Sul

autóctone e Norte (autóctone e alóctone) da Faixa Piritosa (FP) e pelo Grupo do *Flysch* do Baixo Alentejo. A tabela 2.1 apresenta um resumo destas unidades com as suas respectivas idades.

Tabela 2.1 - Resumo das unidades litológicas pertencentes às estruturas da região de Mértola e suas idades

Estrutura	Unidade		Idade
Antiforma do Pulo do Lobo (Grupo do Chança)	Formação de Gafo (Gf)		Frasniano inferior
	Formação da Represa (Rp)		Fameniano superior e Estruniano
Faixa Piritosa (ramo Sul autóctone) - Anticlinal do Pomarão	Formação Filito-Quartzítica (FQ), integrada do Grupo Filito-Quartzítico (GFQ)		Devónico superior (?)
	Membro da Eira do Garcia (Eg)		Fameniano inferior e ante-Fameniano médio
	Membro Nascedios (Na)		Estruniano
	Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS)		Tournaisiano – Viseano inferior
	Formação Cerqueirinha (Cq)		Fameniano superior – Estruniano (?)
	Formação Touril		Tournaisiano a Viseano superior (?)
	Membro dos Xistos Negros (Xn)		Tournaisiano inferior -Viseano inferior (?)
	Membro Varjotas (Vj)		Tournaisiano - Viseano inferior (?)
	Membro Corte Machado (CM)		Viseano inferior (?)
	Membro da Achada da Mina (AM)		Viseano inferior (?)
	Membro dos Xistos Borra de Vinho (bv)		Viseano superior
	Formação de Águia (Ag)		Viseano superior
	Rochas magmáticas intrusivas		-
Faixa Piritosa (ramo Norte autóctone)	A) Complexo Vulcano Sedimentar	Antiforma da mina de São Domingos	Fameniano superior a Viseano superior
		Antiforma do Monte Sapateiros	
		Antiforma da Horta de João Coelho	
		Antiforma da Serra Branca	
	B) Formação do Freixial		Viseano superior
Faixa Piritosa (ramo Norte alóctone)	Manto de Mértola		Devónico
	Manto da Galé-Cela (Formação de Barranco do Homem, Fm. Fq e CVS)		Devónico
Grupo do <i>Flysch</i> do Alentejo	Formação de Mértola (Mt)		Viseano superior
	Areias e siltes		Plistocénico (?)
	Depósitos recentes		Holocénico

É de salientar que a presença de dobras antiforma, bem como a presença demarcada do anticlinal do Pomarão, são evidências inegáveis da ocorrência de uma forte deformação tectónica nesta região.

Após o reconhecimento primário das unidades compiladas na tabela anterior, segue-se a descrição das unidades de maior interesse para a antiga área mineira.

- Formação do Gafo (Gf)

Formação com características flyschóides, que integra sequências sedimentares com bancadas maciças de grauvaques com divisões A e B de Bouma (sequência teórica aceite para os turbiditos siliciclásticos) e restos vegetais fossilizados. Contém também xistos e siltitos de estratificação fina. A espessura total desta unidade é desconhecida devido à forte deformação tectónica a que foi sujeita. Apresenta rochas ricas em feldspatos alterados (por vezes com maclas de albite), quartzo, moscovite, clorite e clastos de xistos, vulcanitos ácidos e básicos, com matriz de sericite (predominante), clorite e quartzo microcristalino (Oliveira & Silva, 2007).

- Formação da Represa (Rp)

Formada por associações de bancadas de grauvaques e quartzovaques, alternando com xistos e siltitos siliciosos laminados, que afloram em bandas. As bandas que se encontram mais finamente estratificadas apresentam a ocorrência de passagens de xistos esverdeados e do tipo Borra de Vinho (enriquecidos em óxidos de Fe e Mn). Compreende também sedimentos vulcanogénicos menores (Oliveira & Silva., 2007).

- Formação Filito-Quartzítica (FQ)

Unidade com expressão em toda a FP. É constituída por filitos, quartzitos, quartzovaques e xistos. Apresenta bancadas de quartzito, alternando com xistos e siltitos de estratificação fina. Os quartzitos também podem ser encontrados em blocos isolados dispersos nos xistos argilosos e siltitos. A parte superior desta unidade pode conter xistos siliciosos escuros, tufitos e chertes cinzentos.

- Complexo Vulcano-Sedimentar (CVS)

Constituído por riólitos, basaltos, diabases e intercalações de xistos, um horizonte de xistos púrpura e sedimentos vulcanogénicos com nódulos de fosfatos na parte superior. Os xistos encontram-se intercalados com a sequência vulcânica. O CVS aparenta encontrar-se

tectonicamente sobreposto por filitos e quartzitos do GPQ, sendo também atravessado por quartzovaques, siltitos e xistos da formação da Represa (Rp), unidade superior do antiforma do Pulo do Lobo, pertencente ao Grupo do Chança (Oliveira *et al.*, 2007). Também é formado por xistos argilosos, xistos siliciosos e tufitos, nos quais ocorrem intercalações de vulcanitos ácidos (Vα2), raros espilitos (basaltos alterados), diabases e jaspes. As litologias encontram-se em faixas de geometria lenticular dispersas no PQ.

Martins (2012) explica que a sequência e características dos minerais contidos pelo CVS não se encontram bem expostas em São Domingos e possuem um aspecto estrutural particularmente complexo, estando o seu nível superior coberto por uma sequência turbidítica relativamente fina, sobreposta pelas formações do GPQ. Ainda assim, o autor acrescenta que uma sequência vulcânica formada por riólitos, jaspes e diabases pode ser observada na antiga zona mineira.

- Formação do Barranco do Homem (BH)

Esta formação é constituída por quartzovaques em bancadas maciças com espessuras a variar entre os centímetros e quase um metro. Apresentam-se amalgamadas ou com xistos argilosos intercalados. As bancadas de quartzitos impuros de granularidade fina lenticulares evidenciam, frequentemente, a presença de marcas de ondulação e marcas turbilhonares do tipo “flute”, i.e., marcas preservadas do fluxo da água sobre os sedimentos e sua erosão, semelhantes aos icnofósseis. Quanto às bancadas menos espessas de quartzitos, estas apresentam frequentemente pistas simples do tipo Planolites ou meandriformes.

Estruturalmente, esta unidade parece ocupar o núcleo de sinformas anticlinais associados a dobras deitadas da primeira fase de deformação, subjacentes ao PQ, podendo, no entanto, haver passagem lateral de uma unidade para a outra. A Formação Filito-Quartzítica (FQ) tem grande representação neste manto (Oliveira & Silva, 2007).

- Xistos negros (Xn)

Xistos argilosos negros que podem apresentar granularidade mais siltosa. A parte inferior da unidade Xn apresenta lentículas e nódulos de cherte, ricos em radiolários e intercalações lenticulares de rochas ácidas na parte média do membro. São xistos ricos em óxidos de Fe, por alteração da pirite.

- Xistos Borra de Vinho (bv)

Xistos de coloração púrpura característica, resultante dos óxidos de Fe e de Mn (por vezes mosqueado esbranquiçado atribuído à presença de radiolários). Contêm nódulos e lentículas ferro-magnesianas relativamente frequentes. Estes xistos apresentam granularidade muito fina com predomínio de poeiras de sílica e sericite, alguns grãos de quartzo e rara moscovite.

- Rochas magmáticas intrusivas

Agrupam-se em duas categorias (Boogaard, 1969 in Oliveira & Silva, 2007): doleritos (ou diabases) e microdioritos (ou queratófiros). Os doleritos encontram-se geralmente muito metamorfizadas, apresentando texturas ofíticas formadas por albite; clinopiroxena; clorite; ilmenite; magnetite (em menor quantidade); quartzo; mica castanha; apatite; esfena e pirite, etc.

Quanto aos microdioritos, estes formam corpos intrusivos no Membro dos Nascedios (Na) e na Formação Cerqueirinha (Cq), podendo ser extrusivos no caso do Membro dos Xistos Negros da Formação do Touril.

Terminadas as descrições das unidades de interesse, é importante referir que todas as unidades mencionadas se encontram dobradas e foram sujeitas a cavalgamentos por efeito da orogenia Varisca, formando uma pilha tectónica imbricada com vergência para SW (Oliveira *et al.*, 2007).

A figura 2.4 representa o complexo mineiro de São Domingos, permitindo uma visualização global do espaço, embora com menos pormenores. No entanto, fornece uma noção da extensão da área, bem como a localização dos locais de grande importância aquando da laboração da mina, em particular no século XX.

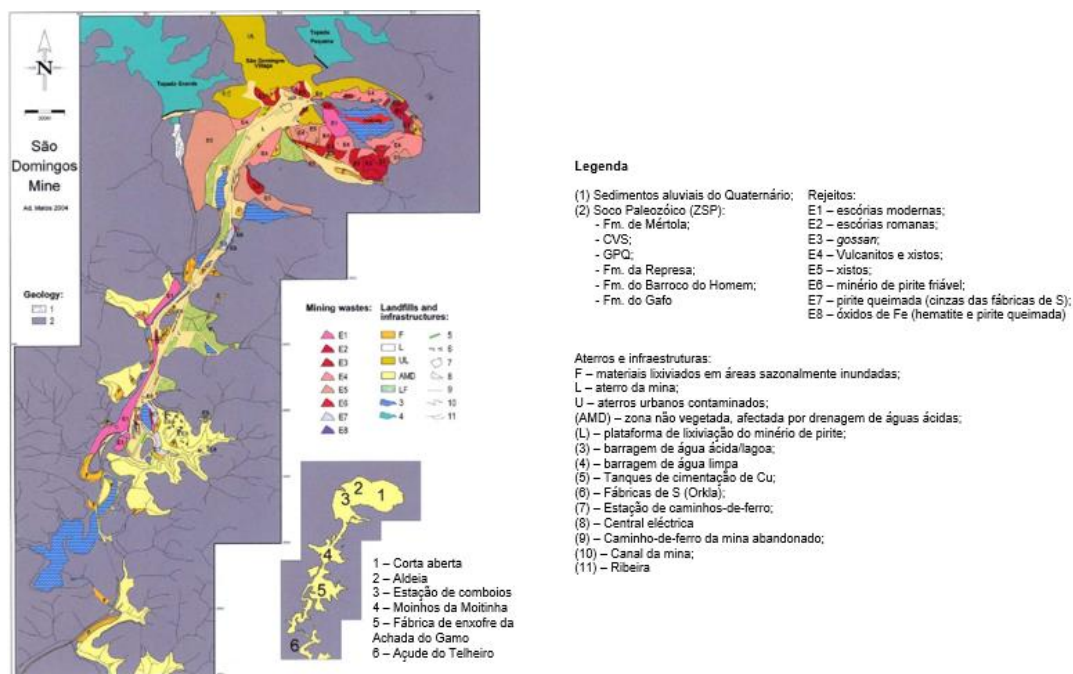


Figura 2.4 – Carta de resíduos da área de São Domingos. Adaptado de Álvarez-Valero *et al.*, 2008

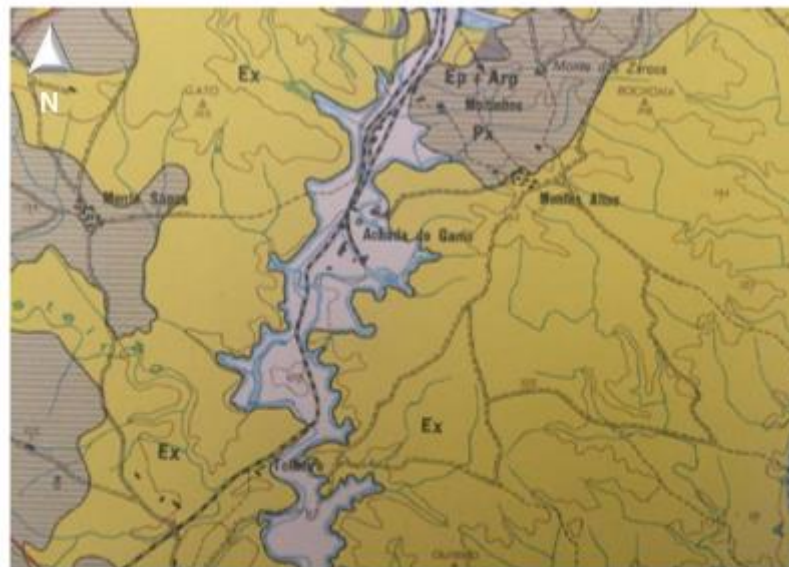
2.3. Enquadramento pedológico

Uma vez que as amostras SD1 analisadas no presente trabalho são constituídas por solo, segue-se o enquadramento geral quanto ao tipo de solos que se encontram no antigo complexo mineiro de São Domingos.

Antes de se proceder à descrição dos tipos de solos que se podem encontrar nesta zona, recorda-se aqui o conceito de solo: o solo é considerado um recurso natural não renovável à escala humana, uma vez que a sua formação advém de processos morosos. Para além deste factor, a erosão, a salinidade e a acidificação dos solos contribuem para a degradação da sua qualidade e integridade. Um solo é considerado contaminado quando as suas características naturais se alteram, devido às acções antropogénicas, directas ou indirectas. Tais acções são, muitas vezes, perpetradas com recurso a produtos químicos (como é o caso da, por exemplo, indústria agrícola), que alteram e danificam a qualidade do solo. O aumento nestas substâncias químicas limita a utilização do solo, compromete a qualidade das águas superficiais e subterrâneas, bem como a saúde pública (Pelica, 2017). O caso da mina de São Domingos decorre, precisamente, dessas acções antropogénicas, neste caso aplicadas à indústria de extracção e processamento do minério.

Assim, para além dos resíduos da extracção mineira, ainda abundantemente presentes nesta antiga área mineira, devido à complexa litologia da região, os solos de São Domingos são muito heterogéneos.

A figura 2.5 apresenta um excerto da Carta de Solos, na qual é possível verificar que os solos da antiga mina de São Domingos correspondem a solos esqueléticos derivados de xisto, litossolos de climas sub-húmidos e semiáridos de pórfiros, xistos e grauvaques (Carvalho, 2018).



Legenda

Ex – Litossolos dos climas sub-húmidos e semiáridos de xistos e grauvaques;

Ep + Arp – Solos incipientes: litossolos dos climas de regime xérico (i.e., pouca humidade), com afloramentos rochosos de pórfiros

Px – Solos mediterrâneos pardos de xistos e grauvaques

Figura 2.5 - Excerto da Carta de Solos da área da mina de São Domingos. Adaptado de Carvalho, 2018 (sem escala)

De acordo com Abreu *et al.* (2012), os solos de São Domingos desenvolveram-se a partir de materiais residuais, rochas meteorizadas e sedimentos fluviais de bancada, pelo que são solos heterogéneos, afirmação corroborada pelo trabalho de Andráš *et al.* (2018).

Segundo estes autores, estes solos devem a sua origem a xistos e rochas quartzo-arenosas de origem vulcânica na zona a N e a xistos e grauvaques na zona S, bem como aos rejeitos mineiros, pelo que é fortemente afectado por minerais primários e secundários provenientes do jazigo, sendo estes responsáveis pela presença de metais pesados que causam grandes níveis de acidez no solo.

Ainda de acordo Abreu *et al.*, é devido a essa heterogeneidade, que estes solos apresentam baixo conteúdo em nutrientes e diferentes pH (com valores a variar entre 1,8 e 7,8), conforme já foi mencionado no Capítulo 2. Para além disso, os solos da área de São Domingos apresentam concentrações elevadas de elementos potencialmente tóxicos, sendo estes, maioritariamente, o As, Cu, Pb, Sb e Zn. Abreu *et al.* informam também, que os solos recolhidos na zona da Achada do Gamo, local onde se procedia à queima da pirite, apresenta elevadas concentrações em Hg.

Assim, Santos *et al.* (2015) e Andráš *et al.* (2018) integram os solos de São Domingos na categoria de tecnossolos espólicos tóxicos, ou seja, solos incipientes que se desenvolveram sobre diferentes resíduos de mina e rocha encaixante, em áreas comprometidas por actividades antrópicas. Andráš *et al.* acrescentam também os leptossolos (solos esqueléticos) líticos desenvolvidos sobre xistos e grauvaques e influenciados por materiais particulados e/ou AMD de *tailings* adjacentes. No Pomarão, zona de referência para solos não contaminados da região, encontram-se leptossolos líticos desenvolvidos a partir de xistos e grauvaques pertencentes ao Grupo do Flysch do Baixo Alentejo (Oliveira *et al.*, 1984 in Andráš *et al.*, 2018). Ainda de acordo com o mesmo autor, os metais pesados e metalóides presentes no solo encontram-se na forma de sais, sendo a sua distribuição e mobilidade controlada pelo pH do solo. Para além deste factor, a sua distribuição também é afectada pelo tipo de solos, humidade (sendo que os autores informam que em São Domingos os solos são muito secos), presença de minerais individuais e seus elementos, pela intensidade dos processos de meteorização, bem como pela matéria orgânica.

Capítulo 3 – Estado da Arte

3.1. **Análise de solos com recurso à técnica de fluorescência de raios X: estudos realizados**

Ao longo do tempo, os solos têm sido alvo constante de investigação, visto que constituem um dos recursos essenciais para diversas práticas, nomeadamente a agrícola. Neste ramo, é essencial perceber se um solo está ou não contaminado por forma a conseguir satisfazer as necessidades de consumo alimentar garantindo, simultaneamente, uma agricultura sustentável.

Porém, o estudo dos solos pode (e deve) ser aplicado noutras áreas, como é o caso dos estudos aplicados em antigas áreas mineiras. Estes locais, tendo sido sujeitos a uma intensa exploração dos seus recursos minerais, impactaram também os solos, que são afectados pelos poluentes provenientes da actividade extractiva.

Visto que o presente trabalho utiliza a técnica de micro fluorescência de raios X (μ -XRF) por energia dispersiva para o estudo de uma amostra de solo e sedimentos, os parágrafos que se seguem têm como objectivo fazer uma breve descrição dos diversos estudos efectuados nesta área, tanto a nível nacional como a internacional, com recurso a esta técnica. E, como não poderia deixar de ser, integra também uma síntese dos diversos trabalhos realizados sobre os solos na antiga mina de São Domingos, protagonista do presente trabalho.

De facto, a espectrometria de fluorescência de raios X tem sido aplicada em diversas áreas de investigação, desde a física às geociências, da medicina e bioquímica à arqueologia, história da arte e ambiente (Sudarshan *et al.*, 2011; Oyedotun, 2018). Esta capacidade

multidisciplinar demonstra a versatilidade da técnica, bem como a sua eficácia a nível de obtenção de resultados.

3.1.1. Panorama internacional

O estudo dos componentes de amostras de solo com recurso à fluorescência de raios X (XRF) resultou, como seria de prever, em variados artigos, pelo que apenas são mencionados alguns trabalhos neste vasto campo de investigação. Ainda assim, estes permitem perceber a importância que tais trabalhos têm dentro e fora da comunidade científica, tornando-se uma boa forma de ajudar a compreender o âmbito do presente trabalho

A análise por XRF tem as suas origens na área geológica, sendo os sólidos os primeiros tipos de amostras analisadas com recurso a esta técnica (SPECTRO, 2020).

Apesar das diversas experiências efectuadas por vários cientistas, a técnica de XRF foi apenas utilizada com sucesso nos anos 40, quando Herbert Friedman e Laverne Stanfield Birks conseguiram obter resultados válidos (Friedman & Birks, 1948). Assim, nos anos 50, foram finalmente produzidos os primeiros espectrómetros de raios X para uso comercial.

Quanto à XRF por energia dispersiva (ED-XRF), os primeiros instrumentos surgiram nos anos 60 e necessitavam do cálculo manual das curvas de calibração em papel, para medir entre um e quatro elementos. No início dos anos 70, esta técnica foi finalmente considerada viável e ideal para determinar concentrações de elementos em amostras e nos finais da década de 70 surgiram também os primeiros instrumentos de XRF portáteis (*Viken Detection*, 2019).

No entanto, em meados dos anos 80, a ED-XRF consistia em aparelhos de grandes dimensões (com excepção dos equipamentos portáteis) com detectores ainda de fraca capacidade. Ao longo do tempo, esta técnica foi aprimorada havendo diversos avanços tecnológicos que permitiram torná-la mais precisa e fiável. Tais avanços foram listados por Wepasnick *et al.* (2010) e as dificuldades e possibilidades da mesma foram discutidas por Sitko e por Marguí *et al.* em 2009, que avançaram as futuras possibilidades para a determinação e quantificação dos metais em matérias vegetais (West *et al.*, 2010).

Com o desenvolvimento de feixes de raios X mais potentes, a técnica de XRF recebeu novas qualidades, capaz de analisar partículas de dimensão nanométrica e varrer (mapear) as amostras, gerando imagens de alta resolução do padrão de distribuição dos elementos. Tais avanços fizeram com que as amostras sujeitas a esta técnica não necessitem de grande preparação, o que se torna numa grande vantagem, podendo ser até aplicada em amostras heterogéneas e/ou frágeis particularmente através da μ -XRF (FitzGerald *et al.*, 2006).

Desde então, esta técnica tem sido extensivamente aplicada, nomeadamente a ED-XRF, que tem sido uma das técnicas mais aplicadas para a análise de elementos múltiplos no estudo de solos contaminados (Anjos *et al.*, 2000). Recentemente, em 2019, também Isaac *et al.* utilizaram a ED-XRF para analisar os elementos menores e maiores presentes nos solos do Planalto de Mambilla (Nigéria). Os resultados obtidos demonstraram que a percentagem geral da concentração dos elementos estava sujeita a uma ordem, tanto para elementos maiores (com Si > Al > Ti > K > Ca) como para elementos menores (com Fe > Mn > Ba).

Os autores mencionados acima correspondem apenas a uma ínfima fracção da totalidade de trabalhos desenvolvidos com esta técnica. No entanto, reúnem um exemplo sólido do potencial da aplicabilidade da técnica para o estudo de solos e outros materiais heterogéneos.

3.1.2. Panorama nacional

A nível nacional, os primeiros estudos realizados relativamente ao teor de elementos em solos foram efectuados pelo Departamento de Ciência do Solo da Estação Agronómica Nacional (Mano, 2015). A tabela 3.1 apresenta uma compilação dos estudos nacionais realizados para elementos e solos, cuja informação foi compilada do trabalho efectuado por R. Mano em 2015.

Tabela 3.1 - Estudos nacionais realizados para os elementos químicos em solos

Autoria do estudo	Local	Solos	Elementos
Sequeira, 1969	Região NE de Portugal	Serpentinitos	Co, Cr, Fe, Mn, Ti e Ni totais e Cr, Cu, Mn e Ni extraíveis
Coutinho <i>et al.</i> , 1972	Campina de Faro	Aluviossolos calcários	Fe, Mn e Zn totais e extraíveis
Teixeira <i>et al.</i> , 1980; Sequeira, 1980, 1981a,b,1982	Região Mio-Plio-Plistocénica a Sul do Tejo	Arenosos	Mn, Zn e Cu totais e extraíveis
Teixeira <i>et al.</i> , 1981	Região NW de Portugal	Solos derivados de granitos e xistos	Al, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ti e Zn totais e Cu e Zn extraíveis
Sequeira <i>et al.</i> , 1982	Região de Évora	Solos derivados de granodioritos	Al, B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ti e Zn totais e Co, Cu, Mn e Zn extraíveis

Para além destes trabalhos, foi elaborado um inventário com os dados geoquímicos de base dos solos de Portugal continental entre 1994 e 2004. Este estudo considerou trinta e dois elementos químicos, sendo executadas amostragens de 652 locais entre os anos 1994 e 1998.

O levantamento foi elaborado pelo então Instituto Geológico e Mineiro (IGM), actual Laboratório Nacional de Energia e Geologia, LNEG (Mano, 2015).

Em Portugal, a técnica de XRF no estudo dos solos tem sido principalmente aplicada com recurso a analisadores portáteis, pelo que existem inúmeros trabalhos disponíveis realizados com recurso a estes analisadores. Quanto aos estudos nacionais desenvolvidos com recurso à técnica de μ -XRF por energia dispersiva em espectrómetros do tipo do M4 TORNADO, não foram encontrados trabalhos com este equipamento aplicado a solos e sedimentos, havendo uma clara preferência por espectrómetros portáteis.

3.2. Análise de solos na antiga área mineira de São Domingos

Existem diversos trabalhos dedicados à antiga mina de São Domingos, sobretudo da autoria de J. X. Matos, cujos trabalhos revelam grande importância principalmente ao nível geológico. Alguns destes trabalhos serão mencionados no presente subcapítulo.

Durante o século XX, os sulfuretos maciços de cobre (Cu), com elevado teor em arsénio (As), zinco (Zn) e chumbo (Pb) foram explorados, sendo que na área de concessão se procedia à extracção de minério e ao seu processamento metalúrgico. Devido à sua exploração, esta antiga área mineira possui resíduos muito heterogéneos, tais como escórias romanas e modernas, cinzas de fundição, de *gossan* (ou chapéu de ferro) e de rochas que constituem o local: quartzitos, filitos, rochas vulcânicas ácidas com intercalações sedimentares e depósitos do tipo *flysch* (Pinho *et al.*, 2014). A tabela 3.2 apresenta um sumário das características do depósito do local, bem como os métodos de mineração aplicados durante os séculos XIX e XX.

Tabela 3.2 - Principais características do depósito de São Domingos e sua mineração (compilado de Matos *et al.*, 2012)

Característica	Descrição
Métodos de mineração (séc. XIX e XX)	Céu aberto e subterrâneo, câmaras e pilares, corte e enchimento (<i>cut and fill</i>)
Produtos minerados	Pirite; pirite queimada; enxofre (S); cobre (Cu)
Reservas	Escórias romanas e resíduos de <i>gossan</i> em excesso (1 Mt com 1g/t de Au)
Tipos de resíduos mineiros	<i>Gossan</i> , rocha encaixante (vulcanitos e xistos), pirite maciça fragilizada e <i>stockwork</i> ; pirite queimada, cinzas resultantes da fábrica de queima de enxofre (S), escórias romanas e modernas

Relativamente aos solos de São Domingos, estes são principalmente estudados devido à presença de contaminantes provenientes da actividade extractiva a que a mina foi sujeita extensivamente, especialmente nos séculos XIX e XX.

Assim, os trabalhos publicados sobre o estudo dos solos e sedimentos da mina de São Domingos têm sido efectuados com recurso a diversas técnicas. Métodos anteriores incluem, por exemplo, a análise de solos por difracção de raios X (XRD), metodologia empregue para identificar os principais minerais existentes nas fracções granulométricas mais activas física e quimicamente (Pinho *et al.*, 2014).

Outras técnicas aplicadas incluem a espectrometria de absorção atómica (técnica analítica que recorre à absorção de radiação pelos átomos), para determinação dos teores totais de elementos como o As, Cu, Mn, Pb e Zn (Abreu *et al.*, 2009).

Como seria de esperar devido à complexa geologia da região, os solos da antiga área mineira de São Domingos são muito heterogéneos. Abreu *et al.* (2012) informa que estes solos resultam da junção entre os resíduos, os grãos das rochas locais erodidas e também dos sedimentos provenientes da margem dos rios, pelo que apresentam valores variados de pH (entre 1,8 e 7,8).

De acordo com Pinho *et al.* (2014), os solos que estudaram nesta área apresentam baixos valores de pH, variando entre 2,5 e 4,1, factor que aumenta a solubilidade dos metais, agravando, por isso, o risco ambiental. Esta afirmação está em concordância com as observações elaboradas por Santos *et al.* em 2011, que concluem que o pH em São Domingos possui maioritariamente valores baixos ($\text{pH} < 5$) devido ao desenvolvimento dos solos sobre materiais que resultaram da oxidação e mineralização, bem como de outros factores locais. Também no estudo realizado por András *et al.* (2018), as amostras de solos analisadas pelos autores acusaram pH baixos. No entanto, existem também zonas em que o pH tem valores superiores a 5 (Batista *et al.*, 2000).

Entre outros autores, Abreu *et al.* (2009) comprovaram que os solos pertencentes à antiga mina de São Domingos contêm teores totais elevados de As (variando entre 1940 e 3030 mgkg^{-1}). Porém, no caso das amostras que estudaram, a fracção disponível (fracção dos elementos que ficam disponíveis nos solos e que podem ser mobilizados por plantas), é muito baixa, correspondendo a menos de 0,02% do total. Quanto à fracção residual (fracção não mobilizada pelas plantas), verificaram que os solos analisados apresentaram a maior concentração em As (entre 91 e 94% do total).

Para chegarem a estas conclusões, os autores procederam à avaliação da perigosidade que o As representa para o meio ambiente, através da determinação da distribuição deste elemento pelas várias fases nos solos desenvolvidos sobre as escombreyas de *gossan*, utilizando como referência solos que não estavam contaminados no Pomarão e na Serra do Caldeirão. Determinaram também o teor total de As, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn com recurso à análise instrumental por activação de neutrões após digestão ácida e o teor do As associado às várias fases de suporte (i.e., complexo de troca, matéria orgânica, óxidos de Fe totais e não cristalinos e óxidos de Mn) através de espectrometria de absorção atómica com geração de hidretos.

Para além disso, identificaram várias fases sólidas nos solos da antiga mina, contendo arsenatos e cuja tabela 3.3 apresenta. Essas fases são muito insolúveis, pelo que os autores argumentam que tal característica poderá explicar a baixa disponibilidade do arsénio (As) nestes meios, concluindo que apesar do As total nos solos da área mineira ser muito elevado, ocorre em formas que nas condições físico-químicas em que se encontram não representam perigosidade ambiental.

Tabela 3.3 – Arsenatos (compilado de Abreu *et al.*, 2009)

Fase sólida	Fórmula química
Carminite	$\text{Fe}_2\text{Pb}(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2$
Mimetite	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Segnitite	$\text{Fe}_3\text{Pb}(\text{AsO}_4)(\text{HAsO}_4)(\text{OH})_6$
Kankite (raramente)	$\text{FeAsO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$

Abreu *et al.* (2009) acrescentam que o comportamento químico e a toxicidade do As nos solos é controlada pelo potencial redox (i.e., de oxidação-redução), já que na gama de Eh e pH considerada normal para os solos, as espécies mais comuns são os arsenatos e os arsenitos. O arsenato é a forma termodinamicamente mais estável sob condições aeróbias. No entanto, a sua mobilidade nos solos é, em geral, relativamente baixa devido à sua capacidade para ser adsorvido por minerais argilosos, óxidos e hidróxidos de Fe, Al e Mn, bem como por carbonatos, fosfatos e matéria orgânica.

Os arsenatos são considerados uma subclasse do grupo dos minerais de fosfato, devido à sua semelhança em termos de tamanho e cargas dos aniões, $(\text{AsO}_4)^{-3}$ no caso dos arsenatos. Os arsenitos são óxidos de As que ocorrem naturalmente como produtos secundários da meteorização de sulfuretos de As. Também podem ser formados através da combustão de minerais com As, manifestando-se sob a forma de As_2O_3 (Flora, 2015).

De facto, Zhang (2006) informa que dos mais de 245 minerais que contêm As, cerca de 60% são arsenatos, 20% são sulfuretos e sulfossais, e os restantes 20% incluem compostos binários de As (e.g. Cu_3As), sais de ácido arsénico e óxidos. A região de São Domingos contém este elemento no mineral de As, a arsenopirite (FeAsS). A meteorização deste mineral, liberta o As nos solos e nas águas. O autor acrescenta que 2 a 3% deste elemento costuma estar presente nos minérios de Cu e Pb.

Marquéz-García *et al.* (2012), afirmam que o As é um elemento muito abundante na Faixa Piritosa Ibérica (FPI) e o estudo que efectuaram em amostras de solos da mina de São Domingos indicaram que o seu conteúdo total varia entre 194 e 7924 mg kg^{-1} .

Também Tavares *et al.* (2009) procederam à avaliação da contaminação dos solos e sedimentos na área de confluência das ribeiras de São Domingos e do Mosteirão. Para tal, seleccionaram duas áreas de amostragem: uma não contaminada (Tapada) e a outra, a jusante da mina de São Domingos, afectada pela exploração mineira (Telheiro). Realizaram também análises químicas multielementares para determinação dos teores totais dos elementos maiores (Al, Ca, K, Mg, Na e P) e dos menores e vestigiais (As, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, S, Sb, Zn e U). Para a análise dos resultados obtidos, os autores utilizaram métodos estatísticos univariados e multivariados, recorrendo também à estimação de mapas de dispersão dos elementos através de técnicas geoestatísticas. A análise multivariada dos dados indicou uma associação entre o As, Pb e Sb e entre o Cu e o Zn. De acordo com os mesmos autores, na área do Telheiro alguns solos e sedimentos apresentam pH muito ácido (mínimo de 2,66) e teores muito elevados de elementos vestigiais relacionados com a mineralização (As, Pb, Sb e Hg).

Segundo o estudo de Santos *et al.* (2011), os solos que analisaram em São Domingos apresentam concentrações totais elevadas em As (1940-3030 mg kg^{-1}), Cu (210-237 mg kg^{-1}) e Pb (5280-9210 mg kg^{-1}). Apesar destes valores elevados, os mesmos autores acrescentam que a fracção disponível é, geralmente, baixa e varia consoante as características do solo.

No ano seguinte, em 2012, Santos *et al.* voltaram a efectuar outro estudo, em que avaliaram a distribuição de elementos traço em solos derivados dos resíduos de *gossan*, bem como a sua biodisponibilidade para a planta *Cistus ladanifer*. Para tal, os autores recolheram amostras de solo e de plantas na mina de São Domingos e no Pomarão, servindo este último como uma referência para zonas não contaminadas. Entre outros estudos, foram analisadas as concentrações dos elementos As, Cu e Pb nos solos (tanto as concentrações totais como em associação com diferentes fases do solo). A tabela 3.4 inclui esses valores para os elementos Cu, As e Pb.

Tabela 3.4 – Concentrações totais de Cu, As e Pb (compilado de Santos *et al.*, 2012)

Elementos	Concentrações totais (mg/kg)
As	2643
Cu	226
Pb	7343

A baixa disponibilidade de As e Pb nos solos de São Domingos pode estar relacionada com a presença de arsenatos de Fe (III) e Pb (II) na fracção residual, conforme os resultados obtidos em 2009 por Abreu *et al.*, já acima mencionados.

Ao contrário do Pb, do cádmio (Cd) e do mercúrio (Hg), o As é relativamente móvel, mesmo em solos neutros ou ligeiramente alcalinos (Yu, 2005 in Andráš *et al.*, 2018), mas a sua mobilidade aumenta nas condições ácidas de São Domingos.

Também Andráš *et al.*, no seu artigo de 2018, estudaram os elementos presentes nos solos de São Domingos. Os autores estabeleceram a seguinte relação entre as concentrações dos elementos através das amostras que analisaram: Fe > Pb > As > Zn > Cu > Mn > Sb > Bi > Ni > Co > Ag > Cd. Os resultados obtidos pelos autores provaram que, dentro do conjunto de amostras analisado, os solos superficiais contêm os maiores valores de concentração (excepto para o Fe, que apresenta entre 3,29 e 25,24% e para o Pb que varia entre 1 mg kg⁻¹ e > 10,000 mg kg⁻¹), chegando o Cu a atingir 6204,7 mg kg⁻¹.

Em diversos estudos, o comportamento de contaminantes como o As e o Pb, foi também estudado através das espécies de plantas locais sensíveis ou não aos metais (Abreu *et al.*, 2008; Santos *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2014, 2015 e 2016).

Um destes casos é a pesquisa publicada por Abreu *et al.* (2008), em que os autores confirmam a contaminação dos solos da antiga mina, com especial ênfase para o Cu, Zn, As, Sb e Pb. No seu artigo, os autores avaliam o uso das espécies *Erica andevalensis* e *E. australis* como potenciais métodos de remediação aplicados a minas de sulfuretos, neste caso, São Domingos. Ambas as espécies têm a capacidade de se desenvolver em solos altamente contaminados por As, Sb e Pb. Mesmo no caso de solos não contaminados, estas plantas são tolerantes ao Al e capazes de acumular Mn. É, precisamente, devido a esta capacidade de tolerar metais pesados como o As e o Pb, que estas espécies se tornam importantes “armas de combate” para a recuperação de antigas áreas mineiras, permitindo a estabilização física e química dos solos contaminados, bem como dos resíduos associados.

Tal como Abreu *et al.* (2012) comentam, apesar de contaminados, os solos de São Domingos apresentam uma cobertura vegetal relativamente extensa. As espécies endémicas pertencentes aos géneros *Erica* e *Cistus* são as mais bem sucedidas nesta colonização (Santos *et al.*, 2011; Abreu *et al.*, 2012).

A tabela 3.5 apresenta as concentrações em As, Cu, Pb e Zn nos solos da área mineira de São Domingos, para uma fracção < 2 mm, obtidas no estudo efectuado por Santos *et al.* em 2011. Na tabela, a sigla Id representa o limite de detecção dos elementos.

Em três das amostras estudadas (SD1, SD2 e SD3 na tabela 3.4), os autores verificaram que os solos de São Domingos apresentam concentrações elevadas de Fe, sob a forma de óxidos, particularmente os que se desenvolveram sobre materiais de *gossan*. Para as mesmas amostras, concluíram que os óxidos de Mn, em oposição aos de Fe, ocorrem em concentrações relativamente baixas. No entanto, para os solos das amostras SD4, SD5 e SD6, verificaram que estes possuem concentrações mais elevadas em óxidos de Mn.

Tabela 3.5 - Excerto da tabela das concentrações dos elementos nos solos da área mineira de São Domingos. Adaptado de Santos *et al.* (2011)

Concentrações dos elementos (mg kg ⁻¹ peso seco)				
	As	Cu	Pb	Zn
Total				
SD1	2960	237	7540	37
SD2	3030	231	9210	36
SD3	1940	210	5280	57
SD4	496	1750	1940	1010
SD5	871	1310	5260	464
SD6	2000	743	7360	342
Disponível				
SD1	<Id	7,2	67,3	4,9
SD2	<Id	6,1	53,9	4,4
SD3	<Id	2,5	8,3	5,7
SD4	<Id	<Id	<Id	<Id
SD5	<Id	<Id	<Id	<Id
SD6	<Id	<Id	<Id	<Id

No seu trabalho de 2002(b), Quental *et al.* recolheram amostras superficiais (e, nalguns casos, subsuperficiais) de solo e, mais raramente, de rocha aflorante, de vegetação e de sais, em pontos referenciados por GPS, obtendo uma análise multielementar da fracção < 2 mm das amostras de solo.

Os resultados obtidos pelos autores encontram-se na tabela 3.6, que apresenta a concentração média de alguns elementos presentes nos solos da Achada do Gamo, São Domingos, Tapada e Telheiro. Na tabela, a Tapada trata-se do único local não contaminado.

Tabela 3.6 – Média das concentrações dos elementos em vários locais em São Domingos (ad. Quental *et al.*, 2002b). As unidades estão iguais às da tabela original

Elementos	Média das concentrações			
	Achada do Gamo	Mina de São Domingos	Tapada	Telheiro
Al (%)	4,3	4,2	3,7	4,4
As (ppm)	1903	1141	22	1727
Au (ppb)	103	373	7	27
Ba (ppm)	458	567	440	502
Co (ppm)	15	7	15	12
Cr (ppm)	80	84	66	75
Cu (ppm)	530	295	27	104
Fe (%)	6,6	7,9	2,7	5,7
Pb (ppm)	4784	2971	64	1001
S (%)	1,5	1,0	0,0	0,6
Sb (ppm)	601	236	5	236
V (ppm)	94	92	60	97
Zn (ppm)	493	141	63	141
U (ppm)	2	3	4	2
Hg (ppm)	659	2	0.5	28

Tal como se pode concluir através da análise da tabela 3.6, o local correspondente à mina de São Domingos possui valores principalmente elevados em As e Pb. No entanto, são ultrapassados pelos valores da Achada do Gamo. Os autores caracterizaram e cartografaram estes níveis de contaminação química dos solos através de algoritmos de geoestatística multivariada.

Luz *et al.* (2014) realizaram um trabalho exaustivo com dados geoquímicos dos elementos Cu e Zn da zona de Albergoa/Entradas – região de São Domingos, onde foram examinados para separar anomalias de fundo com recurso a um modelo fractal concentração/área. Os padrões de distribuição obtidos para as concentrações destes dois elementos no solo são influenciados primeiramente pelo afloramento em que assentam. Estes autores obtiveram valores limites regionais das concentrações destes elementos no solo sobre sequências metassedimentares, de 25 e 20-60 ppm, para o Cu e Zn, respectivamente, sendo que registaram valores de 30-50 e 20-90 ppm para cada um destes elementos, na presença de rochas metavulcânicas. Para metassedimentos e rochas metavulcânicas com disseminações significantes de sulfuretos, os solos que se encontram sobre estes registaram valores acima de 100 ppm. para o Cu e acima de 300 ppm. para o Zn. Assim, os autores concluíram que as anomalias de Cu e de Zn nos solos da área estudada, poderão reflectir diferenças na dispersão dos elementos durante os processos de meteorização, maioritariamente indicando fontes distintas de metais relacionadas com a composição original de diferentes tipos de rochas ou a mudanças químicas desenvolvidas durante a deformação Varisca.

Oliveira (2018) informa que na Achada do Gamo tais anomalias se devem ao facto de, neste local, terem existido infraestruturas onde era processado o minério, pelo que para além da queima da pirite, tal como informado acima, este local é rodeado por rejeitos de minério moído, escombros das infraestruturas e sedimentos derivados do escoamento destes materiais. O enxofre (S) era extraído das pirites cupríferas de acordo com o processo de extracção de Orkla, que consiste na ustulação (queima) de pirite. O autor explica as etapas deste processo e acrescenta que devido à elevada concentração em minerais de S, bem como de sulfossais, são visíveis “carapaças” constituídas por cristais de S nativo e sulfatos neoformados, como a melanterite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e a jarosite ($\text{K}_2\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4$), junto das margens das várias represas de águas ácidas presentes na mina.

Também Matos *et al.* (2006a) referem que a Achada do Gamo, ao ter albergado as fábricas de S, se encontra marcada pela presença de drenagem ácida de mina (AMD), pelo que possui anomalias significantes em Pb, As, Sb, Cu, Zn e Fe nos sedimentos de corrente, nos solos e nas águas. Para além disso, os autores acrescentam que os vestígios da antiga actividade extractiva encontram-se representados no terreno por cerca de treze tipos de materiais (naturais ou causados pela actividade antrópica), sendo estes constituídos predominantemente por: *gossan*, rochas vulcânicas e xistos, escórias romanas e modernas, cinzas metalúrgicas e pirite. Martín-Crespo *et al.* (2019) explicam que apesar do conteúdo em metais ser removido durante os processos metalúrgicos, alguns sulfuretos como a pirite, a esfalerite, a calcopirite e a arsenopirite, podem ser depositados por não terem teores suficientemente altos para a sua utilização ou devido à tecnologia de extracção limitada. Estes resíduos são fontes de acumulação de elementos traço que podem ser transferidos para o meio ambiente, como nos casos do Cu, Fe, Pb e Zn. Para além disso, a oxidação dos sulfuretos acumulados em *tailings* de minas abandonadas podem causar drenagem ácida de mina (AMD) devido a fugas e mobilização de quantidades significativas destes elementos, como o As, Cd, Cu, Hg e Pb.

Tal como se pode depreender através dos trabalhos anteriormente apresentados, os autores chegaram a conclusões semelhantes no que se refere ao teor dos elementos químicos presentes nos solos da mina de São Domingos (como no caso do As e do Pb), havendo claramente um excesso em diversos metais pesados nesta área, nocivos para o meio ambiente. Porém, os trabalhos existentes sobre a antiga área mineira de São Domingos, focam-se sobretudo nos contaminantes presentes nos *tailings*, na drenagem de águas ácidas (AMD), no nível de toxicidade e perigosidade dos contaminantes presentes e nas interações planta-solo. Estes dois últimos providenciam valiosos dados e informações sobre os solos, mas não fornecem um estudo completo sobre a ocorrência e distribuição de elementos leves e pesados.

Capítulo 4 - Materiais e métodos

4.1. Proveniência, materiais e obtenção das amostras

As amostras estudadas provêm da área da antiga mina de São Domingos, tendo sido recolhidas em três locais distintos, apresentados na figura 4.1. Embora apenas as amostras SD1 e SD3 (base) sejam tratadas neste trabalho (devido às restrições causadas pela pandemia), inclui-se a localização das amostras SD2 e SD3 (topo) para futuras referências.

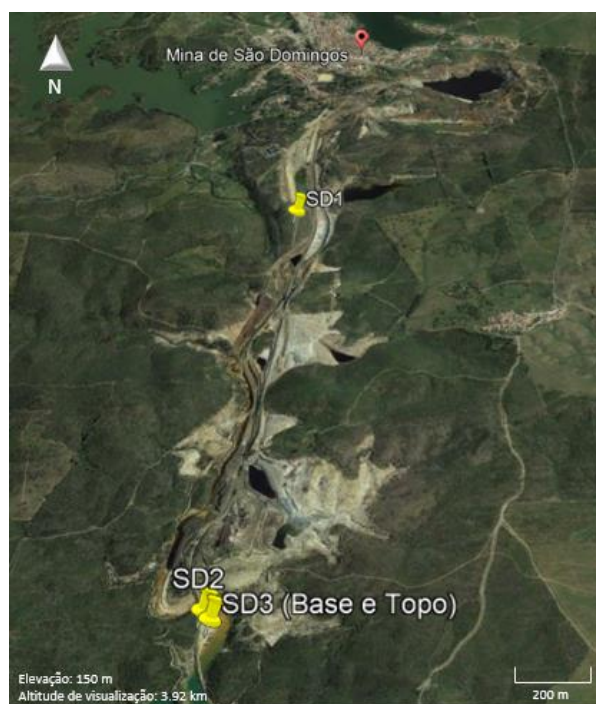


Figura 4.1 - Localização dos locais de recolha das amostras SD1, SD2 e SD3 (Base e Topo). Imagem obtida (e adaptada) do *Google Earth*

As amostras SD1 e SD2 correspondem a solos; a amostra SD3 topo a margas/argilas e a amostra SD3 base a sedimentos. Estes sedimentos estão cobertos pelas margas/argilas, no fundo da ribeira de São Domingos. Na altura em que as recolhas foram efectuadas, esta ribeira encontrava-se completamente seca, pelo que foi possível aceder facilmente a este material. A tabela 4.1 contém as coordenadas (aproximadas) dos locais de recolha das amostras.

Tabela 4.1 - Coordenadas aproximadas do local de recolha das amostras SD

Amostra	Coordenadas
SD1	37°39'41.28"N;7°30'17.21"W
SD2	37°38'36.54"N; 7°30'51.53"W
SD3 (Base e Topo)	37°38'35.18"N;7°30'50.67"W

Para a sua recolha foi utilizada uma pá pequena, extraindo solos superficiais (não ultrapassando os 5 cm) que foram acondicionados em sacos. Procurou obter-se uma porção generosa ($\geq 1,50$ kg) para garantir que haveria material suficiente para a sua preparação.

A figura 4.2 apresenta o local da recolha da amostra SD1 e uma panorâmica do vale com rejeitos (incluindo cinzas de pirite), na Moitinha, que se encontra perto da zona de recolha. Era nesta zona que se situavam os moinhos britadores de minério (Oliveira, 2018). As figuras 4.3 e 4.4 contêm as imagens dos locais de recolha das amostras SD2 e SD3, respectivamente. A figura 4.4(b) representa a diferença entre a amostra SD3, tendo sido esta dividida em duas partes designadas por topo e base, tal como referido anteriormente: o topo consiste numa fracção margosa/argilosa e a base em sedimentos com grãos médios a finos.

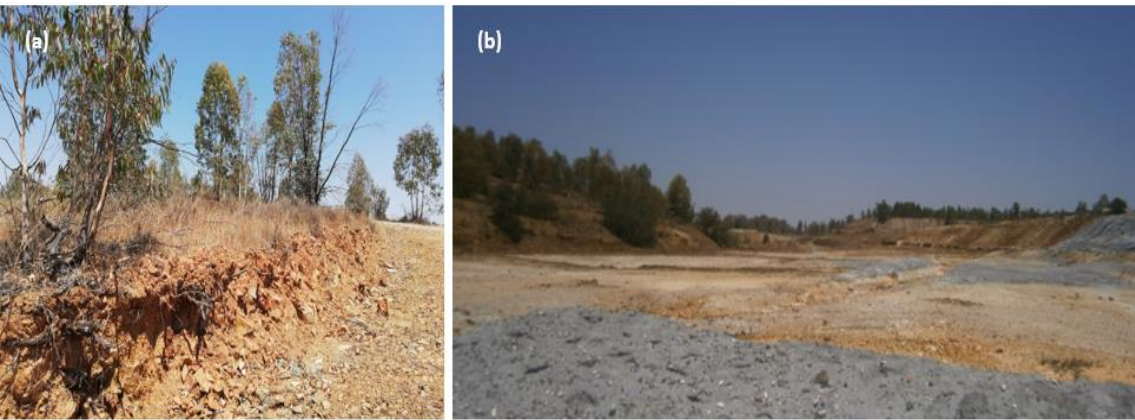


Figura 4.2 - (a) Local (W-E) aproximado da recolha da amostra SD1 (fotografia por S. Barbosa) e panorâmica do vale com rejeitos, a 18 de Julho de 2019



Figura 4.3 – Aspectos do solo (W-E), do qual provém a amostra SD2. Fotografia de S. Barbosa (18 de Julho de 2019)

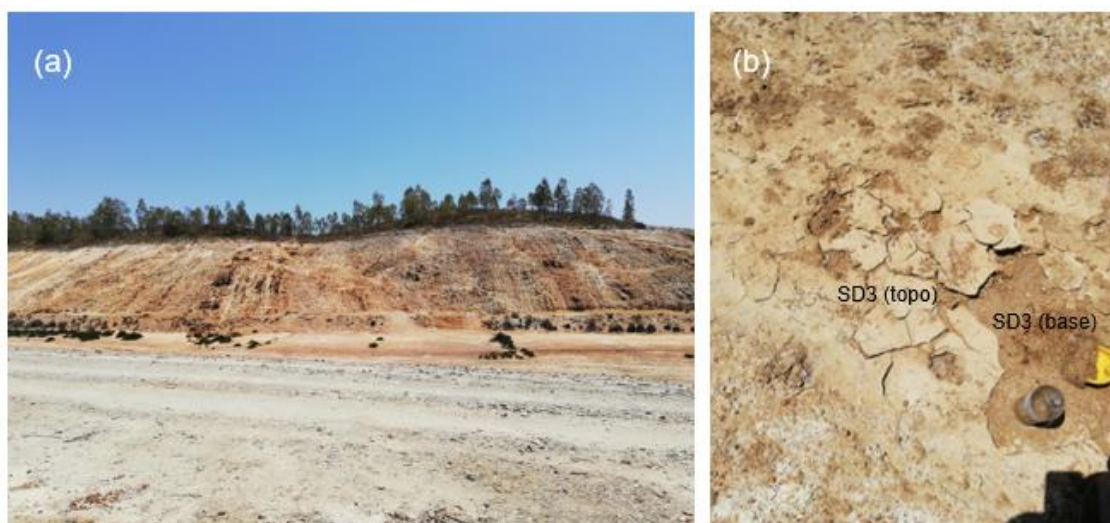


Figura 4.4 – (a) Perspectiva do local de recolha das amostras SD3 (N-S) e (b) recolha das amostras SD3 topo e SD3 base (W-E). Fotografias por S. Barbosa (18 de Julho de 2019)

O aspecto dos solos varia consoante a sua localização. Apesar de estarem sujeitos às mesmas intempéries, o material que lhes dá origem pode variar de acordo com o tipo de afloramento, se provier de rejeitos da exploração mineira ou se estiverem sujeitos à influência da drenagem de águas ácidas, pelo que a tabela 4.2 apresenta um sumário dessas características.

Tabela 4.2 - Aspecto das amostras de solo e sedimentos

Amostra	Aspecto do solo
SD1	Solos de cor castanho-avermelhada com partículas de diversas dimensões ($\geq 2\text{ mm}$ e $< 250\text{ }\mu\text{m}$).
SD2	Solos acinzentados com partículas de dimensões variadas (de cascalhentas a finas).
SD3 (topo)	Trata-se, na verdade, de uma argila/marga de cor clara, constituída por partículas muito finas.
SD3 (base)	À semelhança da SD3 (topo), não se trata de solo. São sedimentos constituídos maioritariamente por areias de grão fino a médio e siltes. Apresentam cores que variam entre o branco (translúcido), a vermelho, castanho e creme.

A figura 4.5 mostra o aspecto dos solos SD1 e sedimentos SD3 (base), que correspondem às amostras analisadas no presente trabalho.



Figura 4.5 - Detalhe de uma fracção da amostra de solo SD1 (à esquerda) e amostra de sedimentos SD3 (base).

4.2. Preparação das amostras

As amostras foram preparadas com recurso a três etapas: ensaio de granulometria, moinho de bolas e prensa (que corresponde à última etapa), e cuja descrição se segue.

4.2.1. Ensaio de peneiração por agitação mecânica

Este ensaio é utilizado para analisar a dimensão das partículas de uma amostra. A amostra é despejada no topo do conjunto de crivos, estando estes posicionados em ordem decrescente, i.e., crivos com malha de maior abertura para malha de menor abertura. Este conjunto é então sujeito a movimentos vibratórios com uma duração de 15 minutos e que peneiram o material contido nos crivos por fracções granulométricas. Para a peneiração foram utilizados três crivos com malhas de 2 mm, 0,500 mm (500 μm) e 0,250 mm (250 μm). Deste

modo, foram obtidas as frações correspondentes aos seguintes conjuntos: fração $\geq 2\text{ mm}$; $< 2\text{ mm}$ e $\geq 500\text{ }\mu\text{m}$; $< 500\text{ }\mu\text{m}$ e $\geq 250\text{ }\mu\text{m}$ e $< 250\text{ }\mu\text{m}$ (fig. 4.6), doravante com o sinal “ \geq ” simplificado para “ $>$ ”.

Após a peneiração, as frações retidas em cada crivo foram colocados em frascos, pesadas e devidamente identificadas



Figura 4.6 – Agitador e coluna de peneiros e frascos com as frações obtidas para a amostra SD1

Para propósitos do estudo, foram também preservadas partes da amostra original (TQ, i.e., “Tal Qual”), sendo que foi retirada uma parte dessa amostra para proceder à sua moagem no moinho de bolas de ágata, pelo que foi designada por TM (“Tudo Moído”).

4.2.2. Moinho de bolas

O moinho de bolas de ágata foi utilizado para moer parte do material da amostra “Tal Qual” (TQ), conforme apresentado na fig. 4.7. Este equipamento recorre à conjugação de duas forças centrífugas para uma rápida pulverização do material sólido tendo, por isso, um tempo relativamente curto de moagem, medido em rotações por minuto (rpm). No caso do moinho utilizado foram estipuladas 450 a 500 rpm. Deste modo foi obtida a moagem em partículas muito finas, que receberam a designação de “Tudo Moído” (TM). À semelhança do ensaio anterior, as amostras resultantes foram enfrascadas e devidamente identificadas.



Figura 4.7 – Moinho de bolas planetário (fonte: www.retsch.pt) e amostra SD1 (TQ) antes de ser moída no moinho

4.2.3. Elaboração das pastilhas

Com as etapas anteriores concluídas, procedeu-se à prensagem das amostras (fig. 4.8). De cada fracção obtida foi retirada uma porção com uma colher, que foi colocada num almofariz por forma a ser misturado com um agregante, o Moviol (a 2%), tendo como função (tal como o próprio nome indica) facilitar a agregação entre as partículas da amostra. Este passo foi repetido para todas as fracções de cada amostra.



Figura 4.8 – Aspecto da prensa de bancada (com agregante utilizado à frente) e do cilindro onde é colocada a amostra para prensagem

O número de pastilhas obtidas (tabela 4.3) foi condicionado pela quantidade de material disponível, variando, por isso, entre 2 e 5 pastilhas (sendo que não existem pastilhas da TM da SD3 base, visto que não sobrou material do “TQ”).

Para distinguir as pastilhas de uma mesma fracção foram atribuídas as designações SD1-1, SD1-2, SD1-3, SD1-4 e SD1-5 para um conjunto de cinco pastilhas de uma mesma fracção (e.g., as cinco pastilhas do TQ); SD1-1, SD1-2 e SD1-3 para um conjunto de três pastilhas (e.g., as três pastilhas da fracção < 500 µm e ≥ 250 µm); SD1-1 e SD1-2 para um conjunto de duas pastilhas (e.g., as duas pastilhas da fracção ≥ 2 mm). A mesma notação foi aplicada para o conjunto de pastilhas SD3.

Tabela 4.3 – Quantidade de pastilhas pertencente às amostras SD1 e SD3

Moagem/Fracção	Nº de pastilhas (SD1)	Nº de pastilhas (SD3 base)
TQ	5	2
TM	5	0
≥ 2 mm	2	3
< 2 mm e ≥ 500 µm	5	3
< 500 µm e ≥ 250 µm	3	2
< 250 µm	5	2

Após a junção do agregante (fig. 4.9), o conteúdo do almofariz foi colocado num papel pequeno para facilitar a sua passagem para o interior do cilindro. Antes da sua entrada no cilindro é necessário colocar uma pastilha de metal no fundo deste, seguida pelo material que por sua vez é coberto com outra pastilha metálica. Após este passo, é colocado um êmbolo no topo desta última pastilha para auxiliar na prensagem. Este conjunto é então posicionado no interior da prensa em sistema aberto na qual, com o auxílio de uma alavanca, o cilindro é sujeito à aplicação de uma tensão que o operador deve controlar através da observação do mostrador que se encontra junto da alavanca (garantindo que a tensão não ultrapassa o valor máximo apresentado

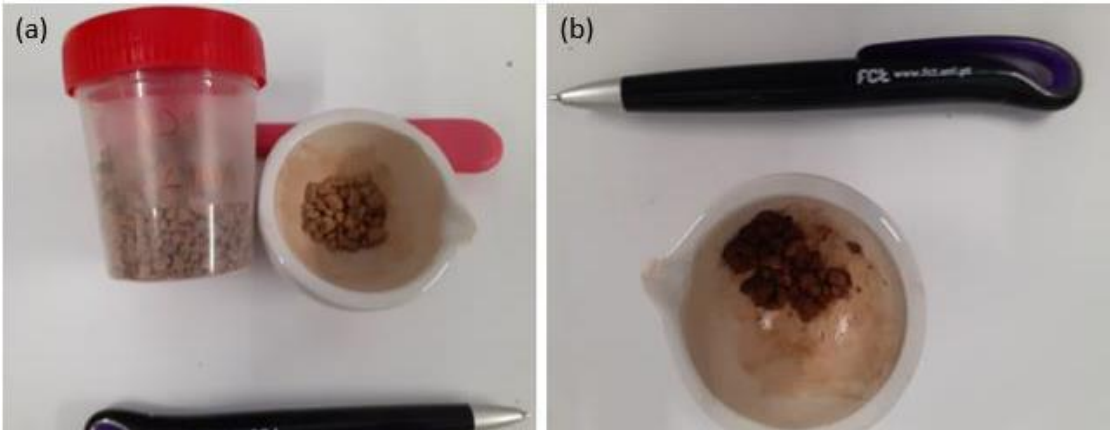


Figura 4.9 – Aspecto da amostra “normal” (a) e após a aplicação do agregante (b)

no mostrador), em sistema fechado. Quando o efeito desta tensão cessa, procede-se à abertura do sistema. Após esta prensagem inicial, muda-se a base do cilindro para um fundo oco por forma a que as pastilhas, ao serem sujeitas à tensão, fiquem no interior deste, sem se danificarem. Este procedimento foi feito para todas as pastilhas obtidas das fracções das amostras, incluindo o TM e o TQ. O aspecto final de algumas destas pastilhas é apresentado na figura 4.10.



Figura 4.10 – Aspecto de algumas das pastilhas obtidas

4.3. Método de análise e equipamento

4.3.1. Micro Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva

Para a análise dos elementos químicos presentes nas amostras, utilizou-se a técnica de Micro Fluorescência de Raios X (μ -XRF) por energia dispersiva. Esta técnica analítica quantitativa é aplicada no presente trabalho de forma semi-quantitativa, uma vez que não existem amostras padrão que permitam a calibração para o caso dos solos de São Domingos e porque as amostras recolhidas são heterogéneas.

A análise semi-quantitativa permite a estimação das concentrações aproximadas dos elementos. Possibilita a comparação entre o espectro dos elementos das amostras para obter informação sobre a concentração relativa dos elementos presentes. Este tipo de informação é obtido através do cálculo da área de cada pico de interesse e que equivale ao número de contagens. O número de contagens corresponde às unidades de energia dos raios X medidas por segundo (*counts per second*, cps). No caso do M4 TORNADO, a unidade da intensidade são os cps.

Através da emissão de radiação que incide sobre a amostra, gera-se um espectro de intensidade em função da energia emitida. A intensidade da radiação (I_i) consiste no número de fótons de raios X que são emitidos ou medidos por unidade de tempo. É a intensidade da energia característica emitida pelos elementos da amostra que se relaciona com a quantidade de elementos presentes na amostra, i.e., com a sua concentração. Esta relação é expressa pela equação 4.1:

$$I_i = I_0 K_i A_i m C_i \tag{4.1}$$

Em que,

I_0 = intensidade da radiação inicial;

A_i = factor de absorção da radiação na amostra. Este factor depende da concentração do elemento; da massa do elemento; da energia da radiação incidente; da energia de radiação emitida pelo elemento; dos ângulos que as radiações incidente e emitida fazem com a amostra; do coeficiente de atenuação do elemento i para a energia da radiação incidente e do coeficiente de atenuação do elemento para as energias emitidas pelos restantes elementos presentes na amostra (Carvalho *et al.*, 2010);

K_i = factor de calibração experimental;

m = massa da amostra;

C_i = concentração.

A tabela 4.4 apresenta um resumo das vantagens e inconvenientes da técnica aplicada. Esta compilação baseia-se nos trabalhos de Jenkins *et al.*, 1995; Haschke, 2014; Yao *et al.*, 2015 e Oyedotun *et al.*, 2018.

Tabela 4.4 - Resumo das vantagens e inconvenientes da μ -XRF por energia dispersiva

Vantagens	Inconvenientes
Não destrutiva, eficaz, robusta e rápida	Sensível às condições da superfície da amostra (rugosidade)
Precisão e exactidão elevadas	Maior dificuldade na detecção de elementos leves (elementos com número atómico baixo têm baixa sensibilidade analítica e valores baixos de energia de emissão)
Amostras não requerem preparações complexas	Limitações na calibração dos instrumentos
Detecção simultânea de elementos químicos	Efeitos de matriz
Associada a um <i>software</i> que permite analisar directamente os dados	-
Elevada intensidade de fluorescência permite obter menos erros estatísticos	-

A base da técnica de XRF assenta na utilização dos raios X, cuja descoberta teve como protagonista o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen (1845-1923) que, em Novembro de 1895, descobriu acidentalmente um novo tipo de raios enquanto investigava o fenómeno da luminescência produzida por raios catódicos.

Os raios catódicos consistem em correntes de electrões que se formam no interior de uma ampola com vácuo, quando esta é sujeita a uma descarga eléctrica entre o cátodo e o ânodo. Uma forma de demonstrar a presença dos raios catódicos fora da ampola consiste na aplicação de cartão revestido com uma substância fluorescente. Ao embaterem com o cartão revestido, os raios catódicos geram fluorescência (Ramos, 1996).

No seu artigo, Röntgen explicou os resultados obtidos ao induzir uma descarga eléctrica através de uma bobina de indução num tubo (ou ampola) de raios catódicos com vácuo (fig. 4.11) rodeado por um papel preto bem ajustado em torno deste, para eliminar quaisquer vestígios de luz provenientes do tubo.

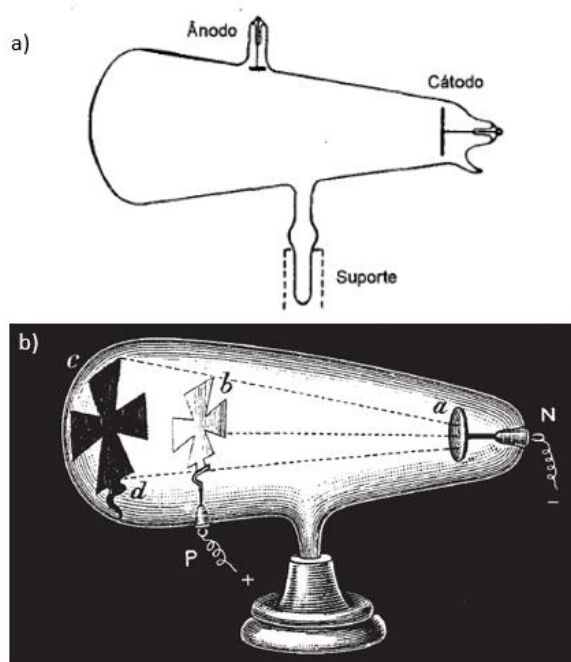


Figura 4.11 – a) Modelo da ampola utilizada por Röntgen (Salgueiro, 1995); b) Sombras dos raios catódicos: modelo da ampola utilizada por Crookes (Crookes, 1879 in Baigrie, 2002)

O físico alemão verificou que o novo tipo de raios, ao contrário dos catódicos, era capaz de penetrar o papel preto que é totalmente opaco à luz ultra-violeta e impressionar uma placa posicionada até uma certa distância da ampola. Ao deparar-se com este fenómeno, Röntgen percebeu de imediato que estava perante um novo tipo de energia radiante que era capaz de causar a fluorescência da placa. Por esta razão, decidiu designá-los por raios X.

Os raios X são uma forma de radiação electromagnética, de natureza semelhante à luz. Possuem baixos comprimentos de onda que variam entre os 0,01 e 10 nanómetros (10^{-8} a 10^{-12} metros), correspondendo a energias entre os 0,125 e 125 keV e frequência elevada, a variar entre os 1016 a 1020 Hz (Marguí *et al.*, 2013).

Na figura 4.12, que representa o espectro electromagnético, verifica-se que o comprimento de onda dos raios X é menor do que o dos raios UV e, em geral, superior ao dos raios gama (γ).

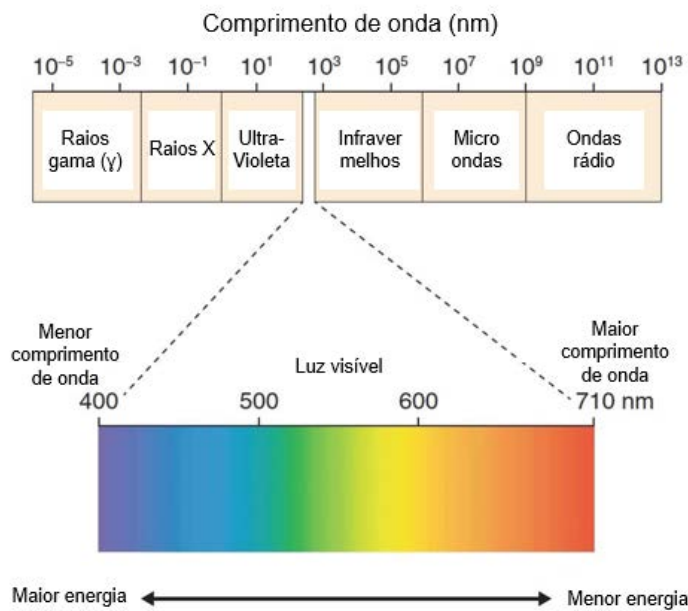


Figura 4.12 – Enquadramento dos raios X no espectro electromagnético. Adaptado de Abu-Elsaoud & Abdel-Azeem, 2020

Em laboratório, a produção de raios X é concretizada através de um tubo (ou ampola) de raios X, equipado com um cátodo, um ânodo e uma janela por onde são emitidas as radiações (fig. 4.13). O tubo de raios X é constituído por um filamento (cátodo) que emite um feixe de electrões que são acelerados em direcção ao ânodo (ou alvo). O ânodo pode ser constituído, entre outros, por tungsténio (W) ou por ródio (Rh), como no caso do M4 TORNADO.

A intensidade da radiação (expressa na equação 4.1) e a energia da radiação X dependem da diferença de potencial eléctrico entre o cátodo e o ânodo. O potencial eléctrico consiste no trabalho necessário para deslocar uma partícula de um ponto.

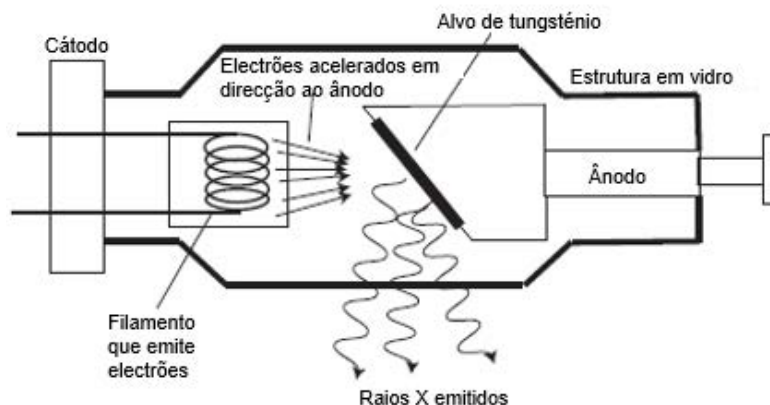


Figura 4.13 – Esquema de um tubo de raios X. Adaptado de Khalid *et al.*, 2015

A energia das radiações emitidas é descrita pela equação de Planck que relaciona a energia com o comprimento de onda:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4.2)$$

Onde,

E – energia (J);

h – constante de Planck ($= 6,626 \times 10^{-34}$ Js) que descreve o comportamento das partículas e ondas na escala atómica;

c – velocidade da luz (em vácuo tem o valor de $299792458 \text{ ms}^{-1}$);

λ – comprimento de onda (m)

Quando E vem expresso em electrão volt e λ em angström ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$), é possível aplicar a seguinte relação (Jenkins *et al.*, 1995):

$$E = \frac{12,398}{\lambda} \quad (4.3)$$

Ao interagir com a matéria, os raios X podem ser transmitidos (i.e., atravessam a matéria sem serem absorvidos), absorvidos ou dispersos.

Ao ser submetida a uma fonte de radiação primária, a amostra emite intensidades características que dependem das propriedades do feixe, da concentração dos elementos na amostra, da distribuição dos grãos, do grau de compactação da amostra e dos componentes da matriz da amostra. Este último relaciona-se com os efeitos de matriz.

Os efeitos de matriz modificam a intensidade dos raios X que se propagem numa amostra. Estes efeitos resultam, entre outros factores, do tamanho das partículas da amostra, da rugosidade da superfície da amostra, dos componentes minerais e da absorção das radiações primárias e secundárias por parte da matriz mineral de uma amostra. Este último caso é particularmente influente especialmente no caso de amostras heterogéneas como as SD, que não possuem amostras padrão para calibração dos resultados.

Para além disso, a matriz varia de amostra para amostra. O próprio ambiente da posição de medição causa influencia na quantificação da amostra: consoante a direcção da sua detecção, a intensidade medida pode variar devido à diferente absorção da matriz heterogénea (Haschke, 2014).

Quando ocorre o efeito fotoeléctrico e a consequente emissão de raios X característicos, os raios X podem ser reabsorvidos por outro átomo na amostra. Este efeito causa uma anomalia no número de contagens dos elementos detectados: o número de raios X contados pelo detector será menor, visto que alguns são absorvidos no interior da amostra. Os elementos pesados têm maior capacidade de absorção do que os elementos leves.

O efeito fotoeléctrico ocorre quando há uma transição radiativa resultante da energia da radiação primária (radiação incidente), que é superior à energia de ligação dos electrões das orbitais mais internas. Esta relação é designada por limite de absorção: um elemento pode ser determinado quando a radiação de excitação tem a sua intensidade máxima numa energia superior ao limite de absorção do elemento (Hall, 2017). O electrão é ejectado com energia cinética igual à diferença entre a energia da radiação incidente e a energia de ligação do electrão arrancado. A sua ejeção gera uma lacuna no nível de energia abandonado.

A existência da lacuna torna o átomo instável, pelo que um electrão de uma camada externa se desloca para preencher essa vaga. É durante esta transição do electrão para preencher a lacuna, que se formam os raios X característicos (radiação de fluorescência ou secundária), ocorrendo a emissão de linhas espectrais com energias características para cada elemento e cujas intensidades se relacionam com a concentração.

Em geral, a probabilidade de ocorrência do efeito fotoeléctrico é superior para elementos com Z maiores. As energias de ligação são características de cada átomo: cada elemento é caracterizado por um número atómico (Z) ou pelo seu número de electrões no estado fundamental, pelo que os níveis de energia (ou energias de ligação) são diferentes e específicos de cada elemento.

Para além da amostra, o alvo também emite radiação característica do elemento que o compõem, neste caso do Rh. A interacção da radiação com a amostra e com o alvo causa dois efeitos de dispersão que se manifestam sempre no espectro obtido: a dispersão de Compton (ou inelástica) e a de Rayleigh (ou elástica). A dispersão é responsável pela mudança de direcção do fóton incidente e depende da composição da amostra, em especial da quantidade de elementos leves presentes (Van der Snickt, 2012).

A dispersão de Compton ocorre quando a radiação incidente colide com um electrão de uma camada mais externa do átomo. Parte da energia incidente é transferida para o electrão e outra parte sofre uma mudança de direcção. A intensidade dos raios X dispersos pelo efeito de Compton depende, entre outros factores, do ângulo de incidência da radiação proveniente do tubo e do ângulo de saída da radiação no espectrómetro (Bruker AXS, 2016). Assim, surge no espectro um pico de baixa energia relacionado com o Rh – o pico de Compton.

A dispersão de Rayleigh ocorre quando a radiação incidente colide com um electrão com elevada energia de ligação, sendo deflectida sem perder energia. Assim, os electrões do Rh provenientes do tubo mudam de direcção. Corresponde à absorção e reemissão da radiação pelo átomo numa direcção diferente da de incidência. Este efeito é mais comum para electrões de baixa energia e para átomos com número atómico (Z) elevado (Martins, 2019).

O rácio absorção/fluorescência da dispersão de Compton e de Rayleigh e da transmissão depende da espessura da amostra, da sua densidade e composição e da energia dos raios incidentes. A intensidade da dispersão depende do Z da amostra: quantos mais elementos leves tiver a amostra, maior é a intensidade de dispersão. O espectro apresenta o pico de Rayleigh no mesmo comprimento de onda da radiação característica do tubo (e.g. Rh $K\alpha$) e o pico de Compton apresenta-se em energias menores (Longoni & Fiorini, 2006).

A figura 4.14 apresenta um esquema conjunto da: (a) interacção dos raios X com a matéria (adaptado de Cervantes, 2016); (b) do princípio da fluorescência de raios X relacionado com geração de um espectro (adaptado de Uo *et al.*, 2014); (c) dispersão de Compton e (d) dispersão de Rayleigh (adaptado de Van der Snickt, 2012).

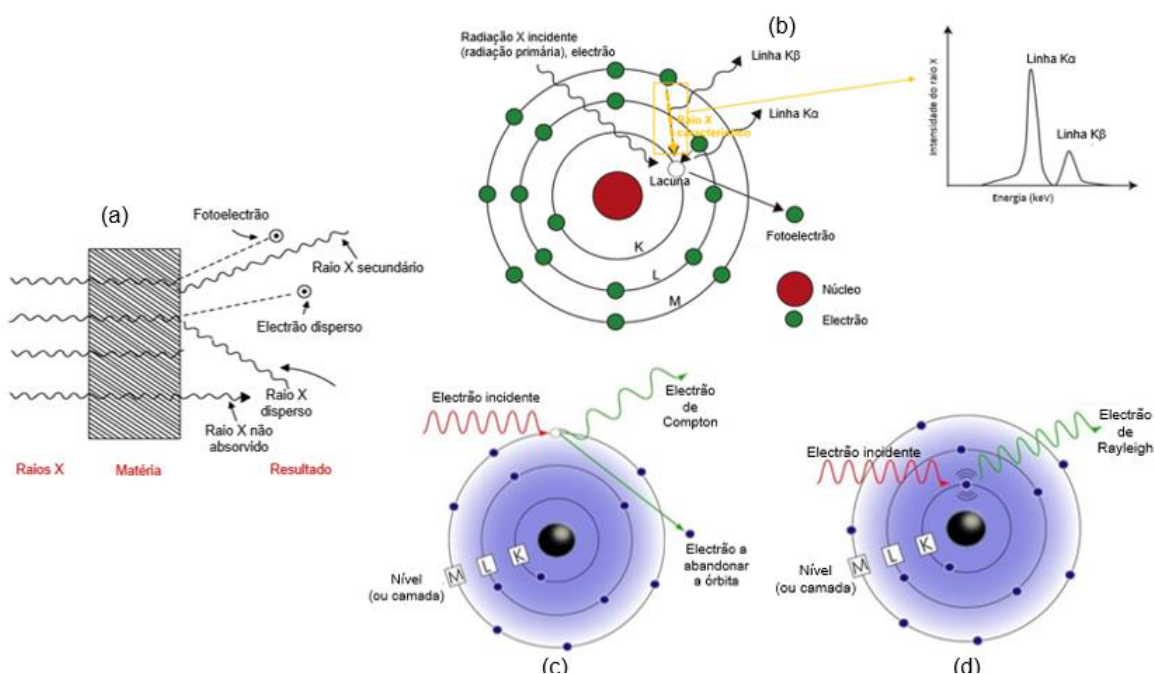


Figura 4.14 – Esquema da interação dos raios X com a matéria e alguns dos efeitos resultantes

Consoante a transição do electrão, os raios X têm uma classificação associada a uma nomenclatura. Existem diversos tipos de transições possíveis entre os electrões, em que cada uma tem a sua própria energia específica ou linha (nível). As três linhas principais são designadas por K, L e M.

Por exemplo, a interacção de raios X com o nível K pode resultar na formação de uma lacuna nesse nível, que será preenchida por um electrão do nível L ou do nível M. A energia dessa transição é medida, sendo apelidada de transição K. As linhas K possuem as maiores energias, sendo seguidas pela L e pela M. Dentro de cada série, as transições específicas recebem a designação de α , β e γ , para distinguir qual a camada de maior energia que esteve envolvida no processo.

O átomo também pode regressar ao seu estado fundamental através de uma transição não radiativa. Este efeito é conhecido por efeito de Auger.

O efeito de Auger ocorre quando o excesso de energia de radiação é utilizado para a expulsão de um segundo electrão, conhecido por electrão de Auger. A probabilidade de ocorrência das transições de Auger aumenta com a diminuição da diferença de energia dos estados intervenientes, sendo maior para elementos mais leves, tal como ilustra a figura 4.15, tendo em conta os rendimentos.

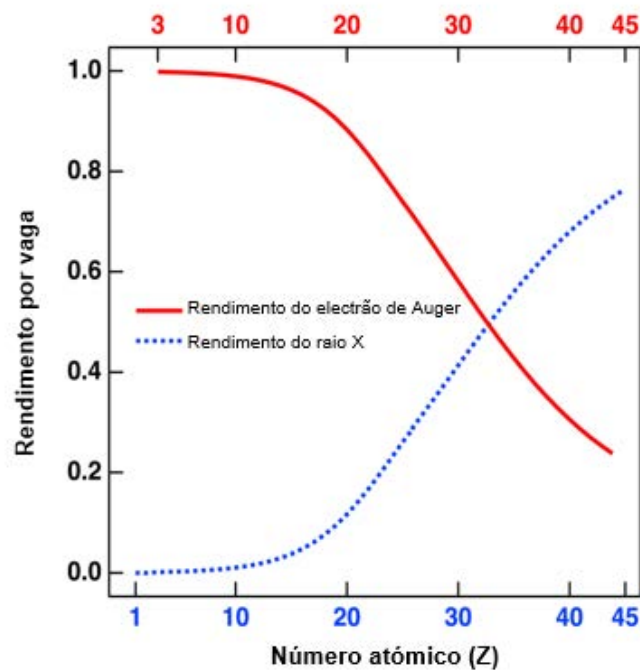


Figura 4.15 – Rendimento do electrão de Auger e do raio X consoante o número atómico (Z). Adaptado de: http://www.wikiwand.com/en/Auger_electron_spectroscopy [acedido a 7 de Julho de 2020]

- **Espectro contínuo**

Quando os electrões são desacelerados ou deflectidos pelo núcleo de um átomo do ânodo, ocorre um fenómeno conhecido por efeito de *Bremsstrahlung* (termo alemão, sinónimo de radiação de travagem): a perda de energia cinética durante a desaceleração é emitida como radiação electromagnética (Kramar, 1999). Este efeito é responsável pela natureza contínua de um espectro, ou seja, pela distribuição contínua da radiação e gera um fundo (*background*) que resulta da dispersão da radiação emitida pela fonte, na amostra. O fundo é geralmente maior para energias baixas (Martins, 2019).

A intensidade da energia dispersa devido à radiação de *Bremsstrahlung* é proporcional ao quadrado do Z do alvo. Esta condição explica por que razão a radiação de fundo em elementos com Z inferiores é consideravelmente superior àquela gerada em elementos com Z maiores. Quando $Z < 26$, a radiação *Bremsstrahlung* é muito intensa. Para minimizar os efeitos provocados pela radiação de *Bremsstrahlung*, poderá recorrer-se à diminuição da voltagem e aumento do tempo do número de contagens por segundo (cps). Com o aumento do tempo de contagem, o detector pode medir mais contagens para elementos com Z pequenos.

A deflecção causa a desaceleração da partícula. Consequentemente, da sua energia cinética reduz com a emissão de um fóton de *Bremsstrahlung* (L'Annunziata, 2003). Este fenómeno é descrito pela relação:

$$h\nu = E_i - E_f \quad (4.4)$$

Em que $h\nu$ representa a energia do fóton de *Bremsstrahlung*, E_i a energia cinética inicial da partícula e E_f a energia final da partícula após a sua colisão e deflecção.

- **Espectro de raios X característicos**

Os raios X característicos são emitidos quando ocorre a transição de um electrão de uma camada mais exterior para preencher a lacuna deixada pelo electrão ionizado por uma fonte de radiação primária, numa camada mais interna (Costa, 2019). Durante essa transição ocorre libertação de energia sob a forma de radiação X característica (ou de fluorescência). É deste tipo de radiação que são gerados os espectros discretos (ou espectros de raios X característicos) de distribuição de energia, que estão directamente associados ao número atómico do elemento. Os raios emitidos ocorrem em energias específicas de cada elemento, apresentando-se sob a forma de um pico no espectro de energia. Lembra-se que estes aspectos foram já mencionados nos parágrafos anteriores, relacionados com o efeito fotoeléctrico.

A equação que permite determinar a energia dos raios X característicos, é estabelecida pela Lei de Moseley, onde:

$$E = K (Z - \sigma)^2 \quad (4.5)$$

Em que,

K corresponde a uma constante para uma determinada série espectral;

Z é o número atómico do elemento químico;

σ é a constante de blindagem. A blindagem relaciona-se com a protecção (blindagem) dos electrões face à atracção gerada pela carga nuclear.

A emissão de radiação característica por parte dos elementos e por parte do alvo origina um espectro característico de emissão de energia, com um aspecto semelhante ao da figura 4.16. Os espectros resultantes da análise das amostras demonstram a intensidade dos raios X emitidos (em cps/eV) em função da energia em keV. A figura 4.16(b) representa o espectro obtido com a intervenção de um filtro (Al12.5) e à escala logarítmica. O papel dos filtros na obtenção dos espectros é discutido no ponto 4.4.

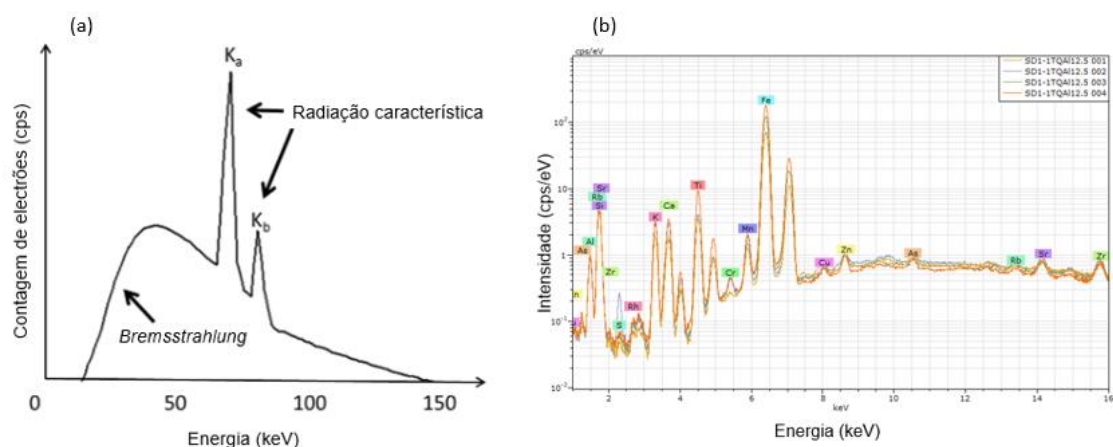


Figura 4.16 – Aspecto de um espectro de emissão de energias características dos elementos: (a) esquema geral de um espectro, (b) espectro obtido com o filtro Al12.5

4.3.2. Equipamento utilizado

Para a análise químicas das amostras utilizou-se o espectrómetro de energia dispersiva da Bruker, o M4 TORNADO.

Em geral, este aparelho é formado pelos componentes apresentados na figura 4.17: espectrómetro com câmara de vácuo com uma plataforma (sobre a qual se colocam as amostras); componentes de excitação (gerador HV, tubo de raios X e ópticas) com alvos de Rh e W; detector de energia dispersiva SDD (*Silicon Drift Detector*) e processamento de sinal; microscópio óptico e bomba de vácuo (ligada ao espectrómetro).

A óptica de raios X permite uma resolução até 25 μm , combinada com uma intensidade elevada de excitação (Bruker, 2015). Porém, a eficiência da transmissão de raios X pela óptica diminui significativamente para energias elevadas, o que pode ser prejudicial para análises de linhas características de energia elevada, como no caso dos elementos Cd, Sn e Sb (Bruker, 2015).

O detector é responsável pela detecção da radiação de fluorescência, sendo que o M4 TORNADO utiliza um SDD com uma área activa de 30 mm² (Bruker, 2015).

A plataforma permite efectuar o posicionamento preciso da amostra (nos eixos X, Y e Z) relativamente ao feixe de raios X, que pode ser controlado pelo utilizador através de dois sistemas de vídeo, com a hipótese de ampliação de 10 e 100 vezes. Este aparelho possui também opções para selecção das condições de excitação: parâmetros do tubo, filtros e tempos de medição.

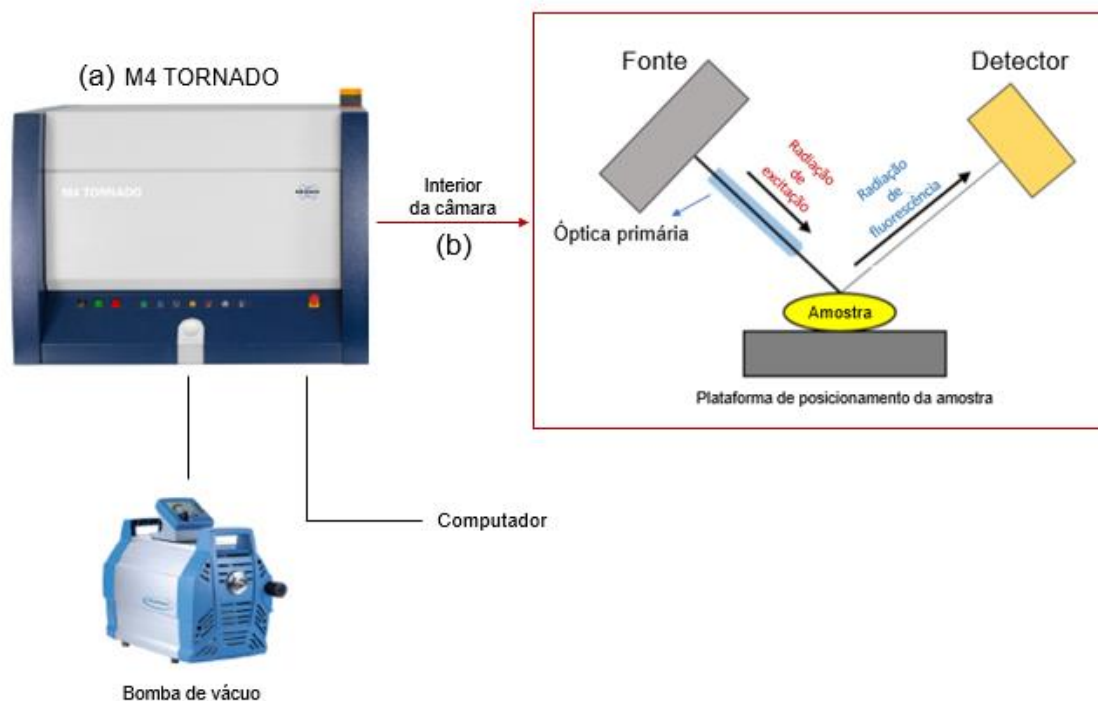


Figura 4.17 – Principais componentes do M4 TORNADO (a) e interior da câmara com um esquema do processo de excitação da amostra e detecção dos elementos constituintes (b). Adaptado de Bruker, 2015 e Rodrigues *et al.*, 2018

Os elementos químicos da amostra apenas emitem raios X quando a energia dos fótons de raios X incidentes é superior à energia de ligação (limite de absorção) dos electrões mais internos do elemento. É por esta razão que apenas é possível excitar radiação K de elementos com número atómico (Z) maior ou igual a 43 com energias na ordem dos 60 keV (Bruker AXS, 2016).

É precisamente a esta energia que o M4 TORNADO recorre, fazendo uso do Rh como material constituinte do ânodo, até porque a sua energia característica é ideal para ionizar tanto elementos leves como pesados. Este espectrómetro regista um alcance energético (E) entre 0,11 e 60 keV ou um comprimento de onda (λ) 11,3 e 0,02 nm (Bruker AXS, 2016).

Tal como mencionado nos componentes do espectrómetro, a câmara de vácuo está equipada com uma plataforma para colocar as amostras a analisar e um excitador de radiação de fluorescência gerado por um tubo de raios X com ópticas policapilares ou colimadores, e com alvos de Rh ou W.

Os colimadores são dispositivos que tornam paralelo um feixe luminoso divergente. É constituído por uma fenda ou por um objecto transparente posicionado no plano focal de uma lente corrigida. As ópticas policapilares permitem aplicar intensidades de excitação superiores e resoluções mais precisas, mas a eficiência de transmissão da radiação por estas ópticas decresce significativamente para energias mais elevadas. Por esta razão, para a análise de linhas características de elevada energia, os tubos com colimadores são mais indicados.

A detecção da radiação de fluorescência é efectuada por um detector de energia dispersiva (XFlash®). A bomba de vácuo permite que a câmara de amostra opere a uma pressão de 20 mbar (Bruker, 2015).

A instrumentação de XRF pode ser dividida em duas vertentes: espectrómetros de laboratório (*benchtop spectrometers*) como é o caso do M4 TORNADO, e espectrómetros portáteis. Os primeiros potenciam serviços analíticos em laboratório e os segundos têm como finalidade a utilização *in situ*, proporcionando flexibilidade e aproximação adequada para análise de amostras no campo.

- **Limite de detecção**

O limite de detecção (LOD, *Limit of Detection* ou DL, *Detection Limits*) é definido como o menor valor de concentração para um dado elemento poder ser quantificado. Depende do elemento analisado e da matriz da amostra, bem como do equipamento utilizado e pode ser determinado pela seguinte equação:

$$DL = \frac{3C_i\sqrt{N_b}}{N_p} \quad (4.6)$$

Em que,

C_i é a concentração do elemento i ;

N_b é a taxa de contagem para o fundo;

N_p corresponde à taxa de contagem para o pico correspondente.

- **Artifícios no espectro**

A interacção dos fótons de fluorescência de raio X (provenientes da amostra) com o detector pode gerar uma série de picos artificiais no espectro, tais como: picos de soma, picos de escape e sobreposição no espectro (*spectral overlap*).

Os picos soma ocorrem quando dois electrões com diferentes energias são registados pelo detector em simultâneo (ou quase). O detector regista um único raio X com energia igual à soma das energias dos dois raios incidentes. A intensidade dos picos soma depende do número de contagens. Este artifício pode ser eliminado ao baixar a intensidade do feixe primário. Estes picos têm maior probabilidade de ser gerados no caso dos elementos maiores (CAIS UGA, 2019).

Os picos de escape ocorrem quando a energia dos raios X é superior ao limite de detecção do detector, pelo que parte da energia dos raios X característicos pode escapar. A energia que “escapa” é responsável pela formação de um pico de escape no espectro, na posição de baixa energia (fig. 4.18). A diferença de energia entre os picos principais e os de escape é igual à energia do fóton de raios X característicos reconhecida pelo detector. Os elementos com baixos Z são mais susceptíveis a este efeito, sendo que para $Z > 30$ não se regista (Yao *et al.*, 2015)

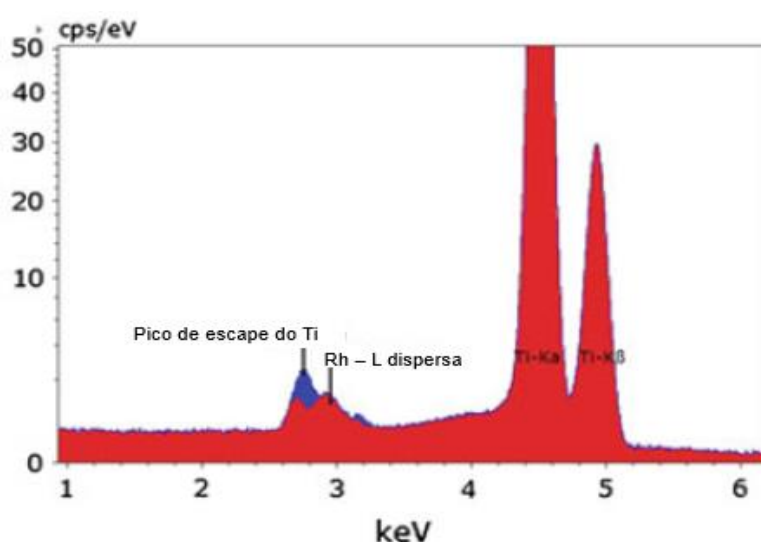


Figura 4.18 - Pico de escape do Ti e pico corrigido à direita (a vermelho). Adaptado de Haschke, 2014

A radiação que resulta da sobreposição dos espectros é registada como fazendo parte do pico característico de energia maior, o que aumenta ou realça a sua intensidade e concentração dos elementos.

A sobreposição de linhas de emissão no espectro de XRF é um tipo de interferência espectral que consiste na interferência da principal linha de emissão do elemento de interesse com outra linha de emissão principal pertencente a outro elemento. Estas interferências dependem do espectro de emissão de raios X de cada elemento e das características do aparelho utilizado para a sua medição (Nagata *et al.*, 2001).

Esta situação é muito comum no Ti e o V, onde a as linhas de emissão $K\beta$ do Ti é assumida como sendo a de V, e a $K\beta$ de V como sendo Cr., tal como exemplificado na figura 4.19, que

apresenta o espectro da amostra SD1-1 (TM) sob a acção do filtro AlTiCu, em que é visível a sobreposição entre os elementos Pb e As, onde $L\alpha$ do Pb interfere com a $K\alpha$ do As. Consequentemente, este efeito pode influenciar os resultados da quantificação dos elementos, em especial no caso de elementos com $Z < 30$. Por forma a evitar erros associados a este fenómeno, há que verificar se se trata, de facto, de uma $K\alpha$, através da leitura do espectro ou através da opção de desconvolução, i.e., separação (CAIS UGA, 2019).

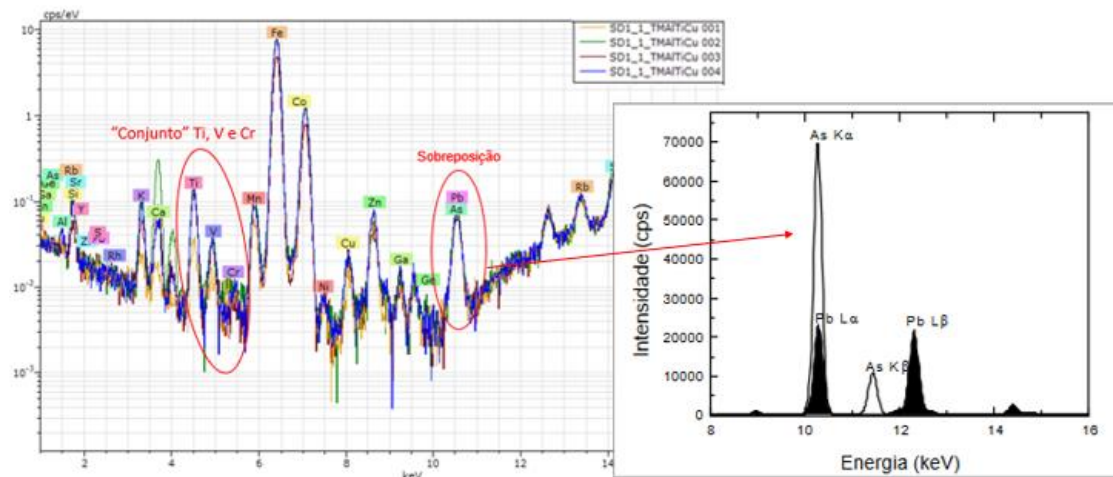


Figura 4.19 – Localização dos picos do Ti, V e Cr e sobreposição dos picos dos elementos Pb e As, com esquema à parte ilustrativo deste fenómeno adaptado de Nagata *et al.*, 2001

Para além dos artifícios acima discutidos, existem outros condicionantes nas análises: o efeito de rugosidade e os efeitos de matriz.

Os efeitos de rugosidade resultam, tal como indica o nome, da rugosidade da superfície das amostras em análise. As irregularidades na superfície podem provocar variações na distância percorrida pela radiação incidente e emitida, despoletando fenómenos de absorção e blindagem, que interferem na intensidade dos raios X característicos, causando a erros na quantificação com maior impacto em medições de raios X de baixa energia (Caetano, 2018). As irregularidades podem ser causadas pelas diferentes dimensões das partículas que constituem a amostra, mesmo quando sujeitas a prensagem.

Quando uma amostra tem um elemento com um limite de absorção de energia ligeiramente inferior à energia característica do analito, i.e., do elemento presente numa amostra, cuja concentração se pretende determinar. Porém, quando os elementos da matriz emitem radiação característica com energia ligeiramente superior à energia do limite de absorção do analito, este é excitado de forma a emitir radiação característica em adição àquela excitada directamente pelo feixe de raios X. Este fenómeno é conhecido por fluorescência secundária.

Os efeitos de matriz são causados pelos fenómenos de absorção (ou da intensificação do sinal de emissão), provocados pelos elementos que compõem a matriz da amostra. Este efeito é comum nas amostras heterogêneas, sendo agravado pelo tamanho das partículas da amostra (fig. 4.20).

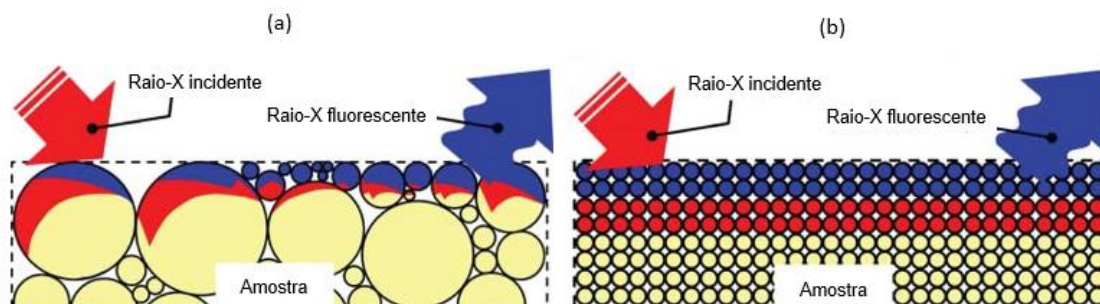


Figura 4.20 - Esquematisação da dimensão das partículas na superfície de uma amostra e a sua contribuição para a emissão de radiação. Modificado de Ichikawa & Nakamura, 2016

A absorção pode ser primária ou secundária, consoante a radiação absorvida pela amostra: radiação incidente (primária) ou radiação característica (secundária). Observa-se maior absorção caso as amostras contenham elementos com limites de absorção com energia ligeiramente inferior à energia da linha característica do elemento analisado, o analito.

Quando ocorre o caso oposto, ou seja, quando os elementos de uma matriz emitem radiação característica de energia ligeiramente superior à energia do limite de absorção do analito, este emite não só radiação característica, como também a energia excitada directamente pela fonte de raios X, conhecida como fluorescência secundária ou intensificação (Sitko & Zawisza, 2012).

Para além destes fenómenos, existe também uma relação entre a espessura da amostra e a intensidade dos efeitos de matriz. No entanto, quando se analisam amostras finas, é possível negligenciar estes efeitos, visto que se verifica uma linearidade entre a intensidade das linhas características dos analitos e as suas concentrações. Consideram-se amostras finas, qualquer amostra que possua uma espessura inferior à espessura infinita. A espessura infinita é a espessura mínima necessária para que uma amostra consiga absorver na sua totalidade os raios X primários emitidos pela fonte de raios X, bem como os raios X secundários provenientes das zonas mais interiores da amostra.

Conforme advertem Sitko & Zawisza (2012), a intensidade da radiação característica do analito presente numa amostra de espessura infinita depende não só da concentração do analito como também da composição total da matriz.

4.4. Filtros

Os filtros encontram-se entre o feixe de raios X e o local de posicionamento da amostra. São compostos por metais que permitam canalizar a radiação primária para realçar ou atenuar um elemento específico.

Permitem melhorar a relação da intensidade entre os picos e o fundo através da redução do fundo (*background*) espectral. Proporcionam, assim, valores mais robustos ao suprimir as linhas características da radiação de excitação que se podem sobrepor às linhas dos elementos no espectro. Suprimem também a gama de energias da radiação que poderia conduzir à difracção de Bragg na amostra. A difracção de Bragg ocorre quando a radiação incide sobre uma amostra cristalina e é dispersa pelos átomos no sistema.

A importância da aplicação dos filtros depende dos elementos a analisar (ou analisados): quando se pretende analisar elementos que emitem raios X com cerca de 5 a 35 keV, é importante aplicar os filtros, para que se possa eliminar/atenuar o efeito do espectro dos raios X incidentes, que contribuem para a radiação de fundo (Pessanha *et al.*, 2017). No caso das amostras SD1 e SD3 analisadas, a aplicação dos filtros justifica-se pela presença de elementos a partir do Ti, cuja presença é verificada através da análise primária das amostras sem qualquer tipo de filtro.

A escolha dos filtros depende do equipamento utilizado, pois cada um possui o seu tipo de filtro. No caso do M4 TORNADO, nas amostras correspondentes ao grupo SD1, optou-se pela utilização dos filtros Al_{12.5} µm e AlTiCu 100/50/25 (i.e., Al 100 µm, Ti 50 µm e Cu 25 µm). Os filtros utilizados serão, doravante, designados respectivamente por Al_{12.5} e AlTiCu de modo a permitir uma leitura mais simplificada. Nas configurações do tubo de raios X, presentes no programa que acompanha o M4 TORNADO, é possível seleccionar o filtro que se pretende utilizar na análise.

O filtro Al_{12.5} permite remover as linhas L geradas pelo alvo de Rh, do espectro de excitação da fonte. É aplicado com sucesso na obtenção do espectro de elementos leves. O filtro AlTiCu realça a análise de metais pesados, em detrimento dos metais leves. A figura 4.21 apresenta a comparação entre um espectro obtido sem filtros e outro com o filtro AlTiCu. Verifica-

se um forte contraste entre espectros, com a atenuação dos elementos leves na presença do filtro AlTiCu (como no caso do Ca que se encontra assinalado).

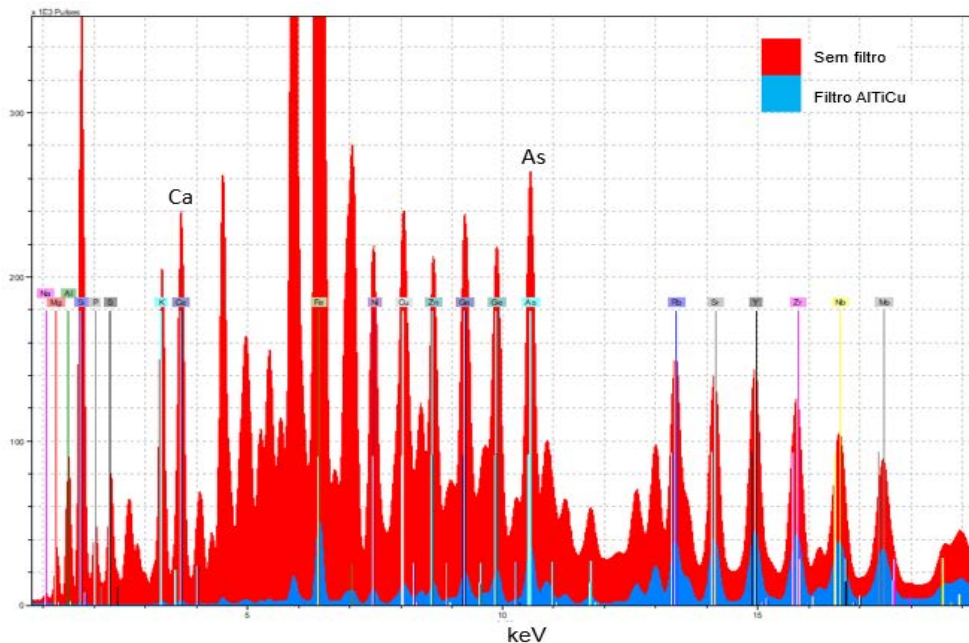


Figura 4.21 – Comparação entre espectro obtido sem filtros (a vermelho) e com o filtro AlTiCu (a azul). Adaptado de: <https://www.portaspecs.com/customising-your-analysis/> [acedido a 4 de Setembro de 2020]

O uso de filtros com Al é comum no caso da ED-XRF, podendo actuar como um filtro simples de absorção devido ao limite de absorção de 1,56 keV, e absorve as linhas L provenientes do tubo de raios X, como no caso do tubo de Rh utilizado no presente trabalho, como consequência do elevado coeficiente de absorção de massa para estas energias (Pessanha *et al.*, 2017).

Capítulo 5 – Obtenção e validação dos dados

5.1. Obtenção dos dados

As amostras prensadas foram colocadas no interior da câmara do espectrómetro M4 TORNADO. Estas podem ser colocadas individualmente ou em conjunto no topo de uma plataforma. No último caso, foram colocadas 5 amostras, estando suficientemente espaçadas umas das outras para garantir a não contaminação e espaço de manobra suficiente para o correcto posicionamento do feixe de raios X. A posição do feixe de raios X é fixa, mas é possível movimentar a plataforma de suporte das amostras, vertical e horizontalmente, permitindo o ajuste do posicionamento da amostra relativamente ao feixe. No caso dos conjuntos de amostras, o movimento horizontal permite percorrer todas as amostras com o feixe. Tal procedimento é eficaz na poupança de tempo, uma vez que não é necessário retirar as amostras, nem accionar a bomba de vácuo entre cada análise.

Uma vez colocadas as amostras na plataforma, no interior da câmara, activa-se a bomba de vácuo para prevenir a contaminação das amostras com o ar e para garantir que a absorção dos raios seja evitada, bem como para melhor detectar os elementos leves (Bruker AXS, 2015).

Os elementos leves possuem baixas energias de fluorescência, para os quais a absorção é elevada, pelo que a medição destes elementos é, precisamente, realizada em vácuo (Haschke, 2015).

Após a activação do vácuo, cada pastilha foi estudada com recurso à análise por ponto múltiplo: em cada amostra foram seleccionados quatro pontos (por vezes cinco ou sete dependendo da heterogeneidade da amostra, tal como foi o caso das amostras SD1 TQ) junto da mira de focagem (fig. 5.1). A amostra é então bombardeada pelo feixe de raios X que, através do processo descrito no capítulo anterior, possibilita a identificação dos elementos presentes na amostra, bem como a obtenção dos seus valores de concentração. Os valores das concentrações foram obtidos em percentagem.



Figura 5.1 - Amostra SD1-1 (TQ) com filtro Al12.5, analisada por ponto múltiplo, com a mira de focagem a vermelho. Ampliação: x10 μ m

As imagens com a posição dos pontos analisados podem ser consultadas, na íntegra, no Anexo III.

Após a obtenção dos dados, estes foram tratados no *software* que acompanha o M4 TORNADO, designado por *Esprit*. Este *software* permite fazer ajustes ao espectro, nomeadamente na obtenção de valores de concentrações que não foram retirados aquando da análise original no espectrómetro. Esta ferramenta permite também seleccionar outros aspectos como é o caso da influência do ródio (Rh), elemento constituinte do alvo. A presença deste elemento pode conduzir a artifícios no espectro, artifícios esses que foram discutidos no capítulo 4 dedicado ao funcionamento da técnica de XRF.

O tempo que cada ponto leva a ser analisado é designado por “Dead Time” e representa o tempo (em minutos) que cada ponto, sujeito à análise com um determinado filtro, demora a ser concluída (Bruker AXS, 2009).

5.1.1. Análise por ponto múltiplo

A análise por ponto múltiplo (*Multiple Point Measurement*) consiste numa modalidade que permite identificar e, no contexto do presente trabalho, semi-quantificar os elementos presentes na amostra. Tem como vantagem o facto de ser possível efectuar o tratamento dos dados após o seu processamento, no *software* referido no ponto anterior, bem como permitir a obtenção de uma elevada quantidade de resultados em simultâneo.

Nesta análise, são posicionados diversos pontos sobre a imagem da amostra emitida em directo pela câmara do espectrómetro. A quantidade de pontos depende da variedade da matriz da amostra. As amostras SD1 e SD3 são muito heterogéneas, pelo que se usaram entre 4 e 7 pontos. O seu posicionamento é feito tendo em conta os diversos grãos que constituem a amostra, nomeadamente no caso das amostras heterogéneas. Estes devem ser também posicionados junto da mira de focagem para garantir que os pontos analisados se encontram nas posições focadas.

Após a escolha do posicionamento dos pontos, inicia-se a análise com o espectrómetro através do processo descrito no capítulo 4. Desta análise é obtido o conjunto de espectros dos elementos presentes em cada ponto da amostra. A figura 5.2 apresenta o espectro característico dos elementos identificados na amostra SD1-1 TQ, analisada com o filtro Al12.5, com o elemento identificado no topo de cada pico de energia que lhe corresponde. A identificação de elementos que, na verdade, não fazem parte da amostra é discutida no ponto 5.2 do presente capítulo. São artifícios gerados pelo espectro do elemento constituinte do alvo (como o caso do Rh) e por outros factores abordados mais à frente.

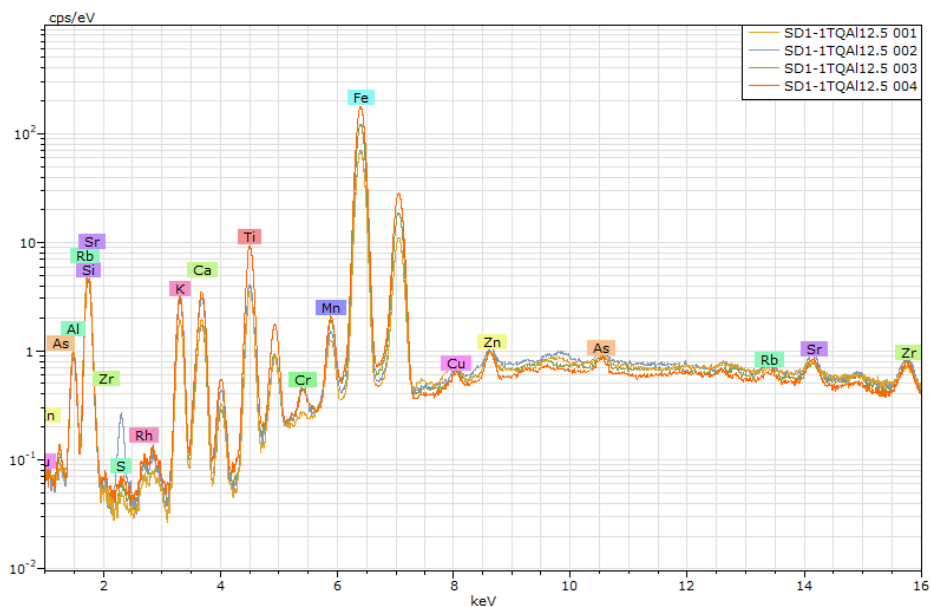


Figura 5.2 – Espectro característico dos elementos identificados na amostra SD1-1 (TQ) com filtro Al12.5

É de referir que os elementos Ni, Ga e Y geralmente apenas se manifestam sob o efeito do filtro AlTiCu, tal como se pode verificar nas tabelas SD1 presentes no Anexo I, que contêm os valores obtidos pela análise por ponto múltiplo, para cada fracção das amostras SD1.

No caso do conjunto de amostras SD3, compostas por sedimentos, a variedade de grãos dificulta a análise por ponto múltiplo (fig. 5.3).



Figura 5.3 - Posição dos pontos efectuados durante a análise por ponto múltiplo para a amostra SD3-2 (Base), de fracção < 2 mm e ≥ 500 µm (com o filtro AlTiCu). Ampliação: x10 µm

Para além dos efeitos de matriz discutidos no capítulo anterior, existe ainda outro problema associado à quantificação dos elementos. Esse problema deve-se à diferença dos gradientes de concentração da amostra, em que a quantificação fica dependente do local exacto da medição, i.e., do posicionamento dos pontos. Haschke (2014) fornece uma perspectiva destes condicionantes, acrescentando que não é expectável, por isso, que a mesma posição de medição faculte os mesmos resultados de quantificação. Este argumento é suportado, precisamente, pelos resultados obtidos para as amostras SD1 e SD3 e cujas tabelas com os valores das concentrações obtidos com o espectrómetro se encontram no Anexo I.

5.1.2. Mapeamento

Esta modalidade possibilita a obtenção do mapeamento bidimensional da distribuição dos elementos na amostra através de linhas de varrimento equidistantes (Haschke, 2014).

Há que ter em conta que o número de pixéis para um mapeamento depende da estrutura examinada. Por isso, é importante ajustar a área a ser medida com a área total da amostra. A tabela 5.1 contém as condições que foram aplicadas para os mapeamentos das amostras SD1.

Tabela 5.1 - Condições para os mapeamentos

<i>Time/Pixels [ms]</i>	10,00
<i>Stagemode</i>	Normal
<i>Stop measurement</i>	<i>cycles</i>
<i>Measure points</i>	15 μm <i>distance</i>

É o número de pixéis que determina a duração de um mapeamento, embora este factor possa também ser condicionado pelo tipo de medição que se pretende fazer. No caso das amostras de São Domingos, os mapeamentos realizados tiveram as durações (aproximadas) apresentadas na tabela 5.2, tendo sido aplicado o filtro AlTiCu.

Tabela 5.2 – Duração dos mapeamentos das amostras SD1

Amostra	Duração
SD1-1 (TM)	1 h 32 min
SD1-2 (TQ)	1 h 40 min
SD1-1 (> 2 mm)	1 h 45 min
SD1-3 (< 2 mm e > 500 μm)	1 h 45 min
SD1-4 (< 2 mm e > 500 μm)	1 h 45 min
SD1-3 (< 500 μm e > 250 μm)	1 h 40 min
SD1-2 (< 250 μm)	1 h 45 min

A análise bidimensional (ou mapeamento), pode fornecer uma perspectiva interessante para a composição das amostras, uma vez que é possível visualizar a distribuição dos elementos pelas partículas da amostra, em cada fracção.

A figura 5.4 contém parte dos resultados obtidos para o mapeamento da amostra SD1-1 (≥ 2 mm), onde figuram os elementos Mn, Fe, Zn e As, sendo possível visualizar a sua distribuição na área da amostra analisada (limitada por um quadrado a verde) e estabelecer uma correlação com os grãos em que se encontram incluídos. Por exemplo, neste mapeamento é verificável que o As se encontra restrito ao grão avermelhado do canto superior direito do mosaico. A maior concentração de um certo elemento é representada pelos tons mais claros. Os resultados obtidos com esta modalidade serão discutidos no capítulo 7.

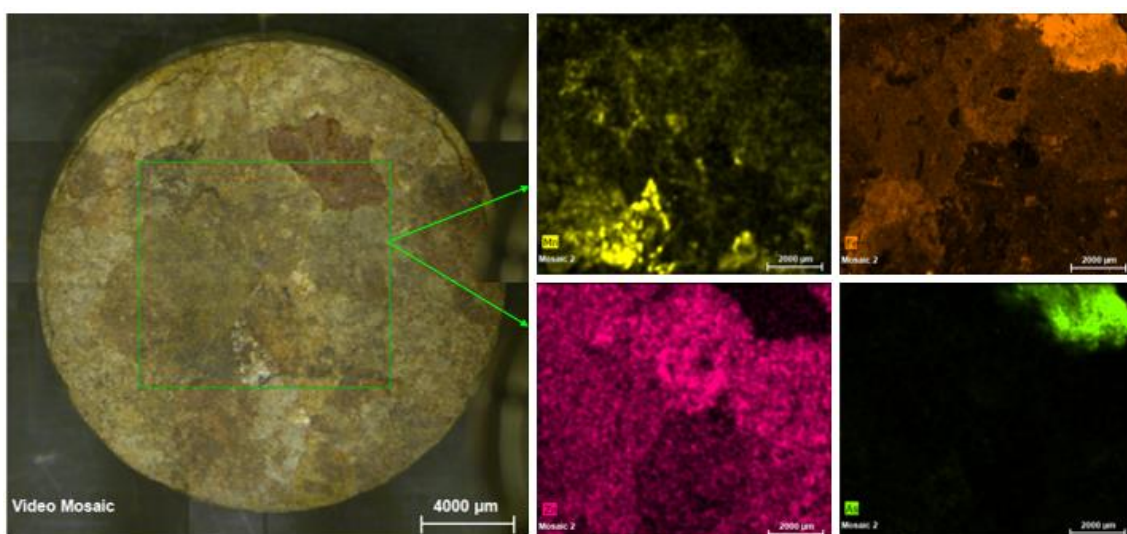


Figura 5.4 – Exemplo do mapeamento dos elementos Mn, Fe, Zn e As da amostra SD1-1 (≥ 2 mm), com o filtro AlTiCu

5.2. Validação da série de dados

A validação da série de dados é a componente mais desafiante no caso das amostras SD. Este desafio deve-se à já mencionada inexistência de amostras padrão para os solos de São Domingos, o que impossibilita a calibração em intensidade, dos resultados obtidos. Também a heterogeneidade das amostras constitui um problema.

Dentro deste tópico há que relembrar os conceitos de exactidão, precisão e reprodutibilidade, fundamentais em qualquer ensaio científico (Betz *et al.*, 2011), muito embora o uso dos dois primeiros termos como sinónimos de “validade” e “confiabilidade” seja discutível (Streiner & Norman, 2006).

Entende-se por exactidão, a proximidade existente entre o resultado obtido de uma medida e o seu verdadeiro valor e por precisão o conceito que está associado à repetibilidade, ou seja, à proximidade entre os resultados repetidos de uma medida, sob as mesmas condições. Por

último, a reprodutibilidade trata-se da repetibilidade da medida quando realizada em diferentes condições de medição. A figura 5.5 ilustra a diferença entre exactidão e precisão, representada por dois alvos: atingir o alvo com exactidão (fig. 5.5a) significa que os pontos (que podemos assemelhar a dardos) ficam próximos do centro do alvo, mesmo que os pontos fiquem em lados diferentes do centro e atingir o alvo com precisão (fig. 5.5b) significa que todos os dardos ficam pouco espaçados uns dos outros, mesmo que fiquem longe do centro do alvo.

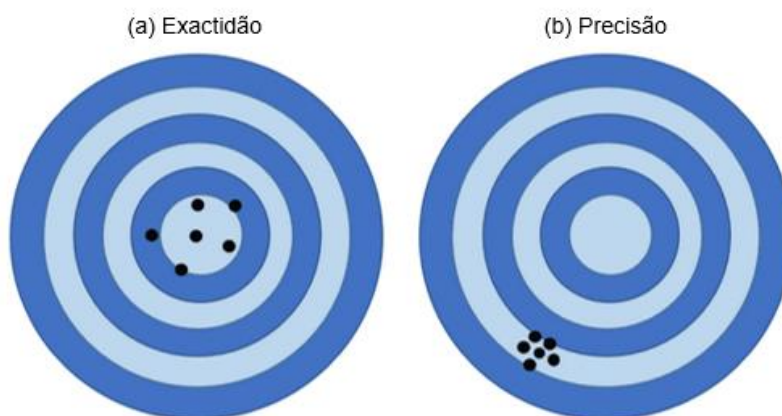


Figura 5.5 - Ilustração da diferença entre exactidão (a) e precisão (b). Fonte (e adaptado de): <https://www.precisa.co.uk/difference-between-accuracy-and-precision-measurements/> [acedido a 22 de Agosto de 2020]

Para além do *software* do M4 TORNADO permitir a identificação automática dos elementos, é também possível verificar as energias de emissão dos raios X destes elementos com recurso a uma tabela de energias. Para o presente trabalho foi utilizada a tabela da *Princeton Gamma-Tech*, que pode ser consultada no Anexo IV, à qual se recorreu para verificação das energias em keV.

Durante a validação dos dados, os casos em que ocorre a sobreposição de elementos, devem ser analisados separadamente para verificar se há uma coexistência entre esses elementos, ou se apenas existe um. Nas amostras SD, estes casos ocorrem frequentemente entre os elementos S-Pb, K-Ca, Ti-V e As-Pb.

A figura 5.6 apresenta o caso do S-Pb, identificado na amostra SD3-1 (Base) FP 001, ou seja, na primeira amostra analisada da série SD3 do TQ. É possível verificar através dos pormenores do espectro, que a terceira opção, figura 5.6(c), é a correcta, após comparar o efeito dos elementos nos picos de energia: com o S o pico não fica completamente preenchido, com o Pb o preenchimento fica deslocado, mas ao juntar o S percebe-se que ambos preenchem o pico na sua totalidade.

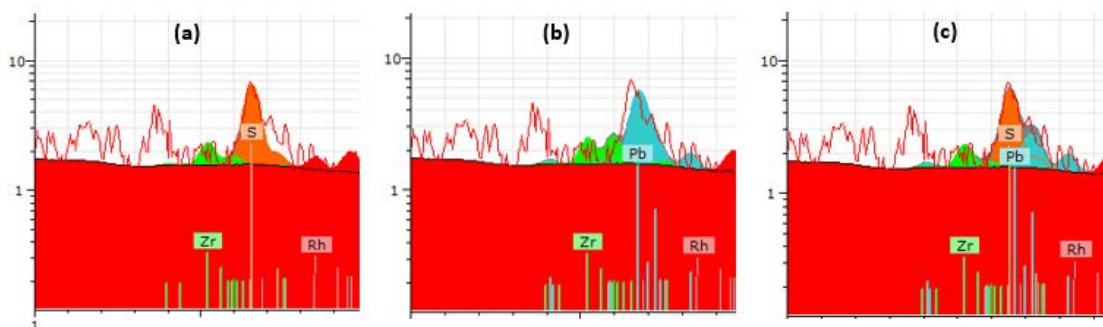


Figura 5.6 - Comparação do efeito dos elementos S e Pb no espectro

No caso de amostras multielementares, ocorrem sobreposições de picos nos espectros, conforme exemplificado na figura 5.6. Por forma a atribuir as intensidades correctas aos elementos individuais, o espectro necessita de ser separado nas linhas individuais dos elementos por um processo matemático complexo, a desconvolução. Deste método resulta a área do pico (intensidade) para cada elemento do pico individual e não do pico de fluorescência sobreposto (Bruker AXS, 2015).

Embora o símbolo do ródio (Rh) esteja presente no espectro da figura 5.6, este não existe na amostra: corresponde a um artifício que se deve ao facto do alvo do tubo de raios X ser constituído por este elemento. Já a presença do zircónio (Zr) nos espectros obtidos, ocorre apenas porque este elemento constitui uma impureza do alvo de Rh. A figura 5.7 ilustra uma função do *software* (discutido no Capítulo 6 – “Metodologias da análise”) que acompanha o M4 TORNADO, através da qual é possível seleccionar a opção de desconvolução para os elementos Rh e Zr, que podem ser observados a *bold* na tabela periódica presente na parte esquerda da imagem.

O Zr é um elemento químico com número atómico igual a 40, inserido nos metais de transição. Caracteriza-se por energias de emissão na ordem dos 15,74 (K α); 17,66 (K β); 2,042 (L α); 2,124 (L β_1); 2,219 (L β_2) e 2,302 (L α_1). Estas energias são próximas de alguns elementos existentes nas amostras SD1 e SD3. No caso dos espectros analisados, o Zr manifesta-se nos picos com intensidades de energia de 15,74 keV e 2,302 keV. Estas energias de emissão são próximas das do Y (K α =14,931), do P (K α =2,013; K β =2,136), do S (K α =2,307/K β =2,464) e do Sr (K β =15,829).

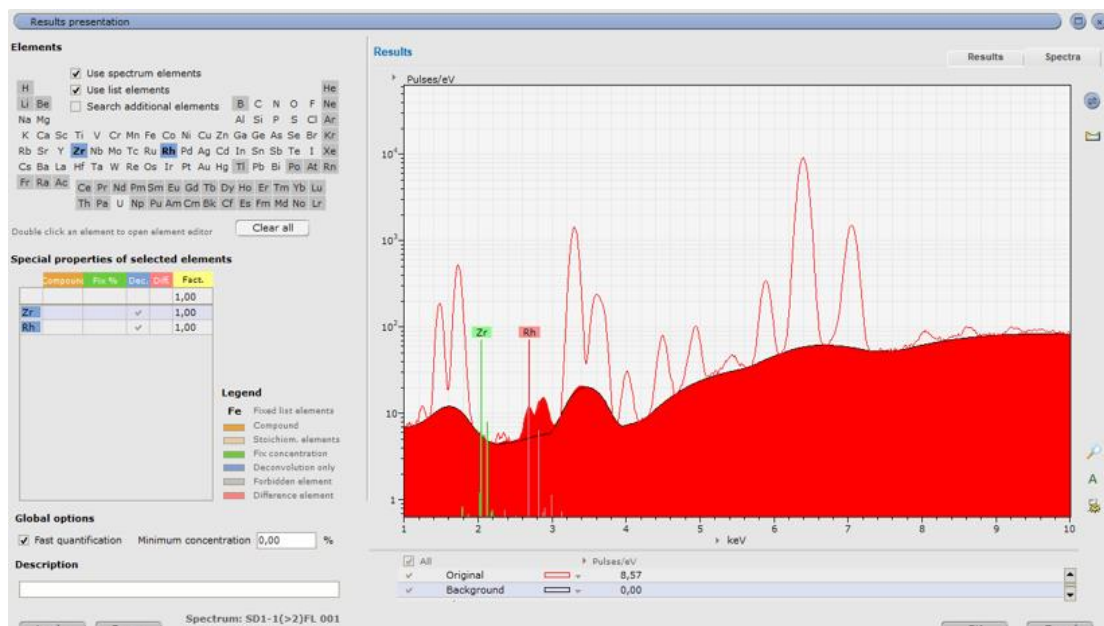


Figura 5.7 - Desconvolução dos elementos Rh e Zr no software que acompanha o M4 TORNADO

Assim, a opção de desconvolução foi aplicada para estes dois elementos, de modo a perceber em concreto qual a influência que cada um possui na semi-quantificação final, impedindo que estes adulterem os resultados obtidos.

Após a identificação dos elementos, optou-se por elaborar os *boxplots* de cada elemento, fazendo-se a avaliação global do comportamento dos *outliers*, visto que estes valores anómalos são incongruências que podem derivar dos artifícios nos espectros, bem como de outros factores.

Embora se pudesse optar por um aproveitamento global de valores independentemente dos filtros, escolheu-se fazer o tratamento separado dos dados consoante o filtro influente, o que permite minimizar a margem de erro, visto que não se misturam categorias. Para além disso, o mapeamento da amostra SD1 foi elaborado com recurso ao filtro AlTiCu, pelo que é uma vantagem obter o tratamento de dados separado por filtros, para que seja possível estabelecer uma comparação.

No caso do conjunto de amostras SD3, foi necessário remover entre um e três pontos após se verificar nos espectros obtidos que estes possuíam anomalias, que podem resultar da impossibilidade de calibrar os valores. A figura 5.8 ilustra este problema, na qual se pode verificar que o ponto 002 exhibe um comportamento bastante diferente dos demais. O ponto 004

(representado pelos picos amarelos) também apresenta algumas diferenças, mas o seu espectro encontra-se, na sua maioria, em concordância com os restantes. Neste caso, este comportamento pode dever-se à grande diversidade entre grãos.

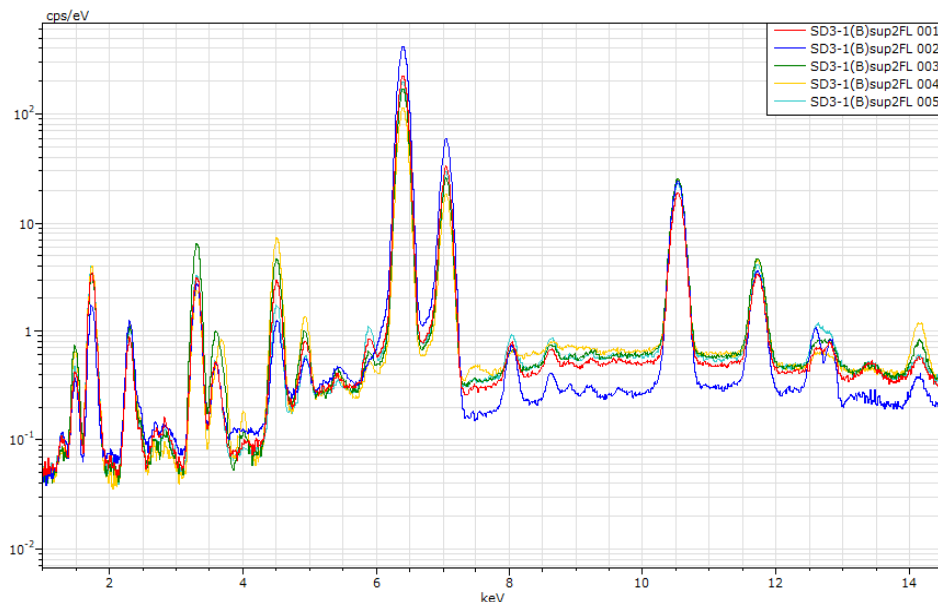


Figura 5.8 - Comparação entre os espectros para cada ponto da SD3-1 Base (≥ 2 mm), com o filtro Al12.5

Por exemplo, no caso da amostra SD3-1 Base TQ analisada com o filtro AlTiCu, os valores obtidos através da análise por ponto múltiplo que se encontram na tabela 5.3, demonstram a grande variabilidade entre os valores obtidos para cada ponto, bastante diferentes do conjunto de dados geralmente obtido para outras amostras, cujo valores também se encontram na tabela. Tendo este critério em conta e por forma a que este conjunto não adultere os resultados, é necessário excluí-los dos valores para o Si. É comum observar-se uma oscilação entre valores, até porque os pontos estão posicionados em diferentes grãos, no entanto, quando esta oscilação é elevada, é preferível aplicar este critério de selecção, para não comprometer os resultados.

Tabela 5.3 - Comparação entre os valores da concentração (%) do Si entre as amostras SD3-1 e SD3-2 Base TQ com o filtro AlTiCu (FP)

Amostra	Si	Amostra	Si
SD3-1 Base TQ FP 001	0,781	SD3-2 Base TQ FP 001	68,71
SD3-1 Base TQ FP 002	15,83	SD3-2 Base TQ FP 002	55,08
SD3-1 Base TQ FP 003	13,30	SD3-2 Base TQ FP 003	62,73
SD3-1 Base TQ FP 004	1,26	SD3-2 Base TQ FP 004	67,43
SD3-1 Base TQ FP 005	42,02	-	-
SD3-1 Base TQ FP 006	58,01	-	-
SD3-1 Base TQ FP 007	54,36	-	-

Repare-se que a amostra SD3-1 tem mais três pontos analisados em relação à SD3-2. No entanto, é visível uma uniformidade entre os dados desta última, ao contrário da SD3-1 que apresenta uma grande oscilação entre valores, com um mínimo de 0,781 % e máximo de 58,01 %.

Capítulo 6 – Metodologia de análise

A metodologia aplicada neste trabalho para a análise de dados e respectivo tratamento, divide-se em dois grupos: programas informáticos e métodos estatísticos.

Os programas utilizados para este fim são, por ordem, o software ESPRIT que acompanha o M4 TORNADO e o *open source* R (CRAN *project*). O primeiro permite identificar os elementos das amostras analisadas e obter as suas concentrações através da medição da intensidade de energia característica emitida por cada elemento. O segundo possibilitou o tratamento estatístico dos valores obtidos com o *software*, através do desenvolvimento e adaptação ao caso de estudo, de rotinas especificamente preparadas para o efeito. Os subcapítulos que se seguem contêm uma breve descrição de cada grupo.

6.1. Programas informáticos

6.1.1. ESPRIT Bruker *Software*

O M4 TORNADO é acompanhado por um programa de software baseado no ESPRIT, um software analítico da Bruker. Este *software* possui vários *workspaces*, dois dos quais foram utilizados neste trabalho: o *Multi-Point* que possibilita a análise de vários pontos (pontos múltiplos), obtendo os respectivos espectros dos elementos da amostra e a *Area* que permite a realização de mapeamentos dos elementos químicos que compõem a amostra.

A sua utilização permite verificar os espectros e mapeamentos obtidos, por exemplo, no caso de faltar algum elemento na análise original, este pode ser integrado a partir do software através da leitura dos ficheiros obtidos com o espectrómetro M4 TORNADO.

Neste *software*, o *M-Quant* possibilita o processo de quantificação das concentrações adquiridas através do método dos Parâmetros Fundamentais (PF) que se baseia numa versão modificada da equação de Sherman.

Como alternativa à extensa equação de Sherman, segue-se a equação que estabelece a relação entre a intensidade e a concentração (Martins, 2019):

$$I_i = I_0 K_i m C_i A_i^{(att)} \quad (6.1)$$

Em que,

I_i = intensidade do pico;

C_i = concentração do elemento;

I_0 = intensidade do feixe que excita a amostra;

K_i = factor de calibração;

m = massa da amostra por unidade de área (g.cm^{-2});

$A_i^{(att)}$ = factor de atenuação.

O método dos Parâmetros Fundamentais (FP) é iterativo e permite determinar a composição de uma amostra desconhecida. Pode ser utilizado para o caso de amostras *standardless*, ou seja, amostras em que o utilizador não necessita de medidas de referência. Este método permite calcular a intensidade da radiação de fluorescência de um elemento de composição conhecida quando esta é irradiada com um feixe de raios X policromático, baseando-se em parâmetros fundamentais e instrumentais (Nagata *et al.*, 2001; Sitko & Zawiska, 2012).

Assim, o *M-Quant* utiliza as intensidades medidas para a obtenção dos valores das concentrações. Este método engloba os efeitos de matriz para melhorar os resultados da quantificação, uma vez que considera os limites da absorção e a sua influência no espectro medido, simultaneamente reduzindo o erro estatístico e melhorando a precisão (Bruker AXS, 2015).

A figura 6.1 apresenta um diagrama com o esquema de cálculo do *M-Quant*, na qual é possível verificar que este opera em quatro etapas principais: processamento da informação primária, ajuste com coeficientes de correcção, processamento do espectro medido e processamento da informação estatística com correcções da calibração. Estas etapas são seguidas por um conjunto de passos que permitem obter as concentrações dos elementos identificados na amostra analisada e que podem também ser acompanhados através do diagrama que se segue. Recorda-se que a informação primária é obtida através da análise da amostra com o M4 TORNADO.

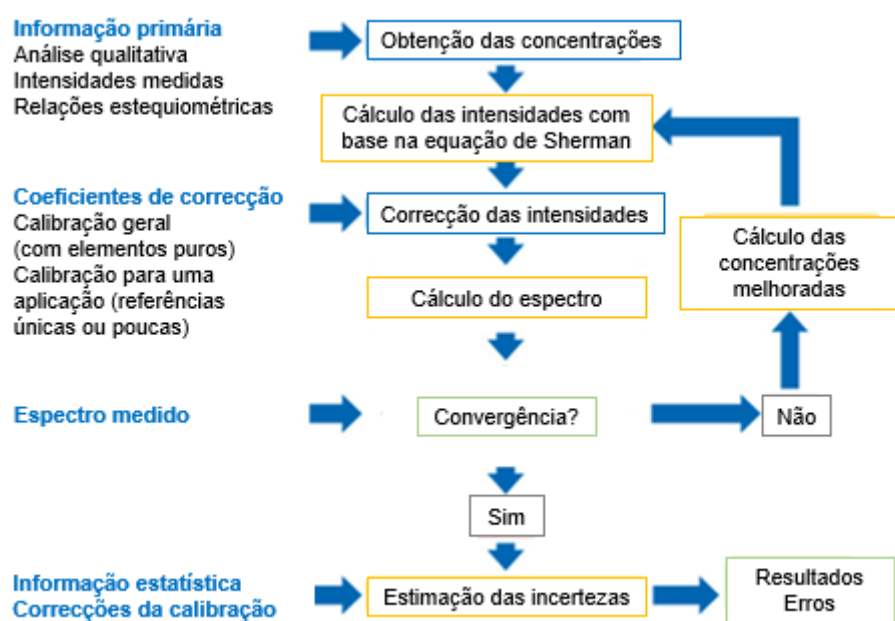


Figura 6.1 – Esquema de cálculo do *M-Quant*. Adaptado de: <https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/micro-xrf-and-txrf/m4-tornado/technical-details/m-quant.html> [acedido a 15 de Abril de 2020]

6.1.2. Programa R

O R é um *software* gratuito (um *open source*) de linguagem de programação que permite a manipulação estatística de dados. Os seus criadores (*CRAN Project*) designam-no como um ambiente, no qual foram implementadas técnicas estatísticas clássicas e modernas (Venables *et al.*, 2020) que proporcionam, portanto, uma ampla diversidade estatística quanto aos modelos (linear e não linear), aos testes estatísticos (paramétricos e não paramétricos), classificações,

clustering, entre outros, bem como a possibilidade de fazer tratamento de dados com recurso a representações gráficas. A sua principal vantagem consiste no facto de ser uma ferramenta aberta, proporcionando o tratamento de dados com gráficos e outras representações com uma boa qualidade, sendo relativamente simples de manipular.

6.2. Métodos de análise estatística

6.2.1. Testes de normalidade e testes de variância paramétrica e não paramétrica

A alta variabilidade encontrada nas séries de dados obtidas a partir dos levantamentos pontuais (*Multiple Point Measurement*), com a consequente existência de *outliers* significativos nas séries de dados e padrões que não seguem as lei de distribuição normal, levou a que houvesse necessidade de se verificar de modo sistemático a aplicabilidade de diversas técnicas de análise estatística, como a análise de variância (ANOVA) a análise multivariada (MANOVA), tendo-se constatado a necessidade de se recorrer não só a testes paramétricos, como a testes não paramétricos. Todos os métodos apresentados foram aplicados com recurso ao programa R, descrito no subcapítulo anterior.

No caso da análise de variância (ANOVA), em que são aplicados testes estatísticos de hipótese, os testes paramétricos trabalham com as médias da população, ao passo que os testes não paramétricos trabalham com a mediana, em que um dado conjunto de n dados quantitativos (X_1, X_2, \dots, X_n) ordenados em ordem crescente:

- x_K se n é ímpar, em que $K = \frac{n+1}{2}$
- $\frac{X_k + X_{k+1}}{2}$ se n é par, em que $K = \frac{n}{2}$

Os testes paramétricos assumem que a distribuição é conhecida e que somente os valores de certos parâmetros, tais como as médias e os desvios padrões, são desconhecidos. Nos testes não paramétricos são feitas poucas suposições sobre as distribuições originais pelo que os mesmos não precisam de obedecer a determinados critérios, como o da distribuição normal. Em ambos os tipos de testes segue-se o mesmo procedimento: 1) formulam-se as hipóteses a serem testadas; 2) calcula-se o valor da estatística do teste usando os dados contidos em uma amostra aleatória de observações e, 3) dependendo da grandeza da estatística obtida, rejeita-se ou não a hipótese nula.

Os testes paramétricos permitem analisar a variabilidade dos resultados da variável dependente, em função da manipulação das variáveis independentes. A variável dependente representa uma quantidade cujo valor depende da forma como a variável independente é processada. Por sua vez, variável independente representa o atributo que é manipulado numa experiência e é a causa presumível dos efeitos experimentais sofridos pela variável dependente.

Desta forma rejeita-se ou não a hipótese nula (H_0) que defende que os resultados obtidos se devem a diferenças aleatórias nos resultados provenientes de outras variáveis. Para que estes testes possam ser aplicados é necessário que as populações tenham distribuição normal.

Em virtude dos seus pressupostos, os testes não paramétricos podem ser aplicados numa maior variedade de situações e podem ser aplicados em dados qualitativos. É possível assumir que a população é simétrica. Como tal, na inferência não paramétrica, a estatística tem a mesma distribuição sob a hipótese nula H_0 (Gibbons & Chakraborti, 2011). No entanto, são menos eficientes do que os testes paramétricos, visto que tendem a transformar os dados quantitativos em qualitativos, pelo que é necessário que a amostra tenha uma grande dimensão para evitar tal situação, geralmente com $n \geq 30$.

Nos testes de normalidade, quando os dados obedecem a uma distribuição normal, esses resultados devem ser apresentados sob a forma dos seus valores médios, valores estes que são utilizados para comparar grupos de amostras, calculando o seu nível de significância. Há que ter em atenção que diferentes testes de normalidade produzem, em geral, resultados diferentes: alguns testes rejeitam a hipótese nula (H_0) enquanto outros a aceitam no mesmo conjunto de dados analisados (Razali & Wah, 2011).

Caso não obedeçam a uma distribuição normal, significa que os valores médios não são representativos. Deste problema advém a necessidade de testar a normalidade dos dados precisamente para verificar se as médias se aplicam como valores representativos dos dados (Mishra *et al.*, 2019). Se os dados apresentarem essa normalidade, então as médias podem ser comparadas utilizando testes paramétricos. Em caso contrário, a mediana é utilizada para comparar grupos através de métodos não paramétricos (Mishra *et al.*, 2019).

A normalidade pode ser testada de duas maneiras: a gráfica e a numérica, que inclui os testes estatísticos. Estes últimos possuem a vantagem de elaborar uma conclusão objectiva sobre a normalidade. Porém, para números de amostras pequenos, podem não ser sensíveis o suficiente para a sua avaliação. Por outro lado, a interpretação gráfica permite obter bons resultados nos casos em que o método numérico falha. Dentro destes métodos, uns dos mais

populares são o teste de Shapiro-Wilk, de Kolmogorov-Smirnov e, graficamente, os *box-plot* e os *Q-Q plots* (Mishra *et al.*, 2019).

O *Q-Q plot* (*Quantil-Quantil plot*) é um método gráfico que permite verificar a normalidade dos dados e é particularmente útil em casos onde as amostras têm tamanhos pequenos. Compara os dados disponíveis a uma distribuição normal perfeita representada por uma linha recta, em que os pontos que têm uma distribuição que se encontra próxima da linha correspondem a uma distribuição normal (Scott, 2003), ou seja, estabelece a correlação entre um certo conjunto de dados e a distribuição normal.

A figura 6.2 apresenta um exemplo destes gráficos, no qual é possível observar que a distribuição do conjunto de dados obtidos numa análise (eixo das ordenadas – *Sample Quantiles*) se encontra próxima da normalidade (eixo das abcissas – *Theoretical Quantiles*).

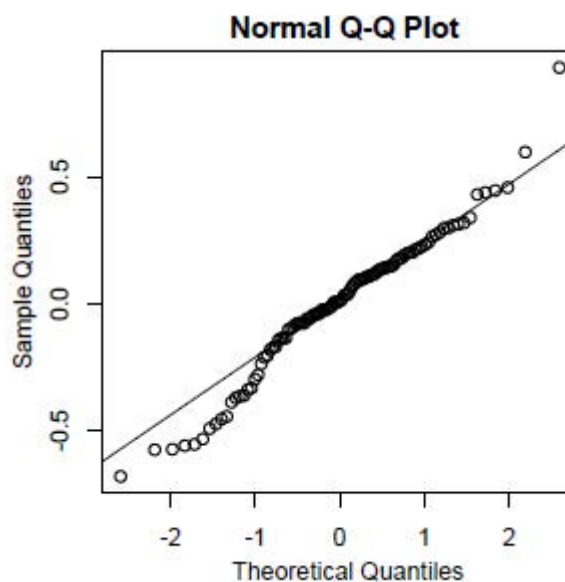


Figura 6.2 - Exemplo de um gráfico Q-Q (Lane, 2013)

Apesar dos métodos gráficos constituírem ferramentas úteis para verificação da normalidade para amostras de n observações, não são suficientes para garantir uma conclusão sobre a normalidade, pelo que devem servir apenas de complemento para outros métodos numéricos (que incluem os coeficientes de curtose e de simetria) e testes de normalidade por forma a garantir a viabilidade dos resultados (Razali & Wah, 2011).

6.2.2. Teste de Shapiro-Wilk

O teste de Shapiro-Wilk (S-W) assume que a amostra é composta por n observações independentes e identicamente distribuídas, de uma distribuição normal. Porém, este teste não é muito eficaz para números de amostras reduzidos e alguns autores consideram que é restrito a amostras com $n \geq 3$ e < 50 (Razali & Wah, 2011; MIT, 2015), bem como sensível aos *outliers*, sendo definido pela equação:

$$W = \frac{(\sum_{i=1}^n \alpha_i y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (6.2)$$

Em que, α_i são representadas constantes em função de n . O valor de W varia entre 0 e 1 ($0 < W \leq 1$), em que $W=1$ indica a normalidade dos dados.

Este teste, aplicado no presente trabalho com recurso ao já apresentado programa de linguagem R, fornece dois *outputs*: uma estatística de teste denominada por W (Wilk) e um valor p (valor de probabilidade, *p-value*). Quando o valor $p > 0.05$, significa que a distribuição é normal. Em suma, a hipótese nula (H_0) é rejeitada quando o valor p é inferior a α (nível de significância). Tal como W , o valor p apenas pode assumir valores entre 0 e 1, uma vez que se trata de uma probabilidade e é influenciado, entre outros factores, pela distribuição dos dados, em que esta é tipicamente medida com recurso ao desvio padrão (σ^2): quanto maior é o desvio padrão, menor é o valor p (Dahiru, 2008).

6.2.3. Teste de Kruskal-Wallis

O teste de Kruskal-Wallis é um teste não paramétrico que permite averiguar se as diferentes amostras (K) provêm da mesma população ou de populações idênticas relativamente à mediana. Compara a soma das ordens, avaliando as diferenças significativas aplicadas num conjunto de dados através da seguinte equação:

$$K = \frac{12}{N(N+1)} \sum_{i=1}^K \frac{R_i^2}{n_i} - 3(N+1) \quad (6.3)$$

Em que,

R_i corresponde à soma das ordens na amostra i ;

n_i é o número de casos numa amostra i ;

N é o número de elementos em todas as amostras combinadas.

Caso a soma das ordens for igual para cada amostra, existe o factor de correcção C (Gauthier & Hawley, 2015):

$$C = 1 - \frac{\sum_{j=1}^g t^3 - tj}{N^3 - N} \quad (6.4)$$

Onde,

g é o número de grupos empatados;

tj é o número de dados empatados no grupo j .

6.2.4. Análise Uni e Bivariada

A análise univariada é um estudo descritivo que permite analisar cada variável individualmente através de métodos gráficos (histogramas e tabelas) ou de parâmetros como a dispersão e assimetria. É idealmente aplicada para uma primeira análise, visto que permite descrever um conjunto de dados.

A análise bivariada tem como objectivo comparar ou examinar a relação entre duas variáveis e explora a forma como a variável dependente se comporta em relação à independente, bem como a sua causa e efeito. Esse comportamento depende do tipo de variável observada: qualitativa ou quantitativa (Bertani *et al.*, 2018).

6.2.5. Análise de Variância

A Análise de Variância (ANOVA) é um método estatístico que consiste na generalização do teste t para mais de dois grupos (Kéry, 2010) e é aplicado para testar as diferenças entre duas ou mais médias, i.e., para fazer a comparação entre médias, testando as diferenças gerais entre médias em vez de diferenças específicas. Existem vários tipos de análise de variância: *one-way* (com apenas um factor) e *two-way* ou *multiway*, portanto, com dois ou mais factores (Kéry, 2010; Lane, 2013). Assim, a ANOVA permite determinar e quantificar o efeito de diferentes factores experimentais nos resultados de uma experiência, começando pela estimação desses efeitos para cada factor e possíveis interacções (Hoefsloot *et al.*, 2009).

Este método testa a hipótese nula não específica: todas as populações têm médias iguais. Quando a hipótese nula é rejeitada, significa que pelo menos a média de uma população é diferente da média de outra população ou populações. Porém, não revela quais as médias que

diferem umas das outras, contrariamente ao teste de Tukey (Lane, 2013). Para tal, baseia-se em duas estimativas da variância da população (σ^2): o *Mean Square Error* (MSE) e o *Mean Square Between* (MSB).

O MSE baseia-se nas diferenças entre valores dos grupos, estimando a variância da população mesmo que a hipótese nula seja verdadeira (i.e., médias das populações são iguais). Por sua vez, o MSB baseia-se nas diferenças entre as médias das amostras e apenas estima a variância da população se as médias desta forem iguais. Caso sejam diferentes, o MSB estima uma quantidade superior à variância da população (Lane, 2013). Para que MSE e MSB sejam aplicados, é necessário verificar as seguintes condições estabelecidas pela ANOVA (Lane, 2013):

1. As populações têm a mesma variância;
2. As populações têm distribuição normal;
3. Cada valor é amostrado independentemente do valor de cada um.

Assim, Lane (2013) acrescenta que se as médias das populações forem iguais, tanto MSE como MSB são estimativas de σ^2 , pelo que devem ser aproximadas e se as médias da população forem distintas, o MSE irá estimar σ^2 na mesma, visto que as diferenças entre as médias da população não afectam as variâncias. Por isso, e tal como Lane explica, quanto maior a diferença entre as médias da amostra, maior é o MSB.

6.2.6. Teste de Tukey

O teste de Tukey é um teste de comparação múltipla que avalia as médias individuais que apresentam diferenças significativas dentro de um conjunto de médias. Este teste é aplicável quando existem mais de duas médias para comparar e costuma ser utilizado como análise *pos hoc*, isto é, após a aplicação da análise de variância (ANOVA), visto que determina onde existem as diferenças entre médias. É calculado através de uma comparação de pares de todas as médias, possibilitando a projecção de um gráfico com as diferenças significantes (*Honestly significant Difference*) observadas quando a diferença de pares entre duas médias ultrapassa o valor dado pela expressão (Haynes, 2013):

$$HSD = q\sqrt{\frac{MS}{n}} \quad (6.5)$$

Em que, q é um valor tabelado, MS o quadrado da média (*Mean Square*) e n o número de observações.

6.2.7. Análise Multivariada

Entende-se por análise multivariada, qualquer análise estatística com mais de duas variáveis. Esta análise inclui métodos estatístico que analisam, simultaneamente, várias medidas sobre cada indivíduo ou propriedades de uma tabela de dados. Para que possa ser considerada como multivariada, todas as variáveis devem ser aleatórias, bem como estar inter-relacionadas para que se garanta a existência de vantagens no seu estudo conjunto. Inclui os seguintes métodos:

- **Análise de componentes principais (*Principal Component Analysis, PCA*)**

Este método tem como objectivo transformar um conjunto de variáveis correlacionadas, num novo conjunto de variáveis de combinações lineares das variáveis originais não correlacionais, mas que explicam a variância das variáveis originais. As novas variáveis são designadas por componentes principais. Assim, a PCA permite sumariar e visualizar a informação num conjunto de dados com indivíduos/observações descritas por variáveis múltiplas quantitativas intercorrelacionadas, em que cada variável pode ser considerada como uma dimensão diferente, embora os conjuntos com mais de três variáveis sejam mais difíceis de visualizar num hiperespaço multidimensional (STHDA, 2017), i.e., um conjunto com estrutura semelhante à do espaço ordinário, com um número de dimensões superior a três.

O número de componentes principais é menor ou igual ao número das variáveis originais, sendo que o objectivo da PCA é identificar direcções (ou componentes principais) nas quais a variação dos dados é máxima, pelo que a PCA reduz a dimensão de dados multivariados em dois ou três componentes principais que podem ser visualizados graficamente e apenas com uma perda mínima de informação, através de um círculo de correlação para as variáveis contínuas (fig. 6.3), sendo que ocorre substituição de valores em falta pela média da coluna (STHDA, 2017; Husson *et al.*, 2020).

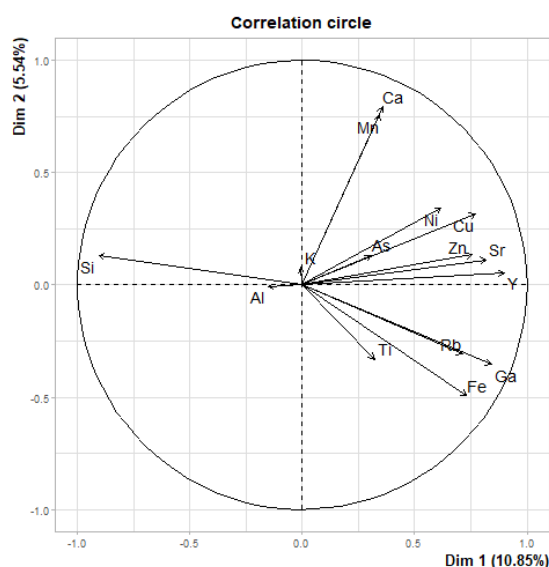


Figura 6.3 – Exemplo de um círculo de correlação entre elementos químicos (entre os quais se encontram as componentes principais) gerado através do R

- **Análise factorial (*Factor Analysis of Mixed Data, FAMD*)**

Permite explicar a intercorrelação entre variáveis, ajudando a descobrir o número e a natureza de influências nos dados (Nayak *et al.*, 2018). Para além destas características, consiste num método de componentes principais que se dedica à exploração de dados com variáveis contínuas e categóricas, permitindo o equilíbrio da influência que ambas variáveis têm na análise. Deste modo, este método permite estudar as semelhanças entre os indivíduos tendo em conta as variáveis mistas, bem como estudar as relações entre todas as variáveis, através de *outputs* gráficos com a representação dos indivíduos, bem como gráficos específicos para visualizar as associações entre ambos os tipos de variáveis (Husson *et al.*, 2020).

A análise factorial é apropriada para casos de estudo em que existem poucas variáveis qualitativas comparadas com as quantitativas e para casos em que o número de indivíduos é baixo, em geral, inferior a 100 (Pagès, 2004 in Adamovic *et al.*, 2016).

6.2.8. Análise por pixéis do tipo RGB

Esta análise foi aplicada para o tratamento dos dados resultantes do mapeamento espacial das amostras, que são emitidos em formato de imagem, utilizou-se o pacote *Countcolors* do R. O *Countcolors* permite encontrar os pixéis de uma imagem por abrangência de cores, pelo denominado código RGB (*Red, Green, Blue*), ou seja, as três camadas de cores

com que as imagens digitais são armazenadas (Weller, 2019). O princípio desta análise consiste em considerar o RGB como as dimensões tridimensionais de um intervalo de cores: cada cor é definida pelas suas coordenadas RGB.

Assim, para a identificação de pixéis de uma determinada cor, este pacote permite desenhar um conjunto de limites em torno de uma região com um intervalo de cor, contabilizando todos os pixéis da imagem que se encontrarem dentro dos limites estipulados. De acordo com Weller (2019), para estabelecer estes limites, existem duas opções: a primeira permite estabelecer limites superiores e inferiores para cada intervalo de cor, ao desenhar um limite em forma de caixa em torno da região desse intervalo (*Rectangular range*), e a segunda permite seleccionar um “centro de cor” e um raio para pesquisar à sua volta, desenhando uma “esfera” no intervalo de cor (*Spherical range*).

O primeiro passo desta metodologia inicia-se pela verificação do nível de semelhança de cores com o código RGB entre as imagens através da contagem de pixéis RGB por amostras de 10000 pontos de cada imagem (*Countcolors*) e da análise de *clusters* e respectivas frequências, conforme ilustrado na figura 6.4, que representa a projecção espacial das coordenadas RGB com base nos *clusters* de cores gerados pela análise dos pixéis para o elemento Si, em todas as fracções granulométricas e no TQ e TM do conjunto SD1.

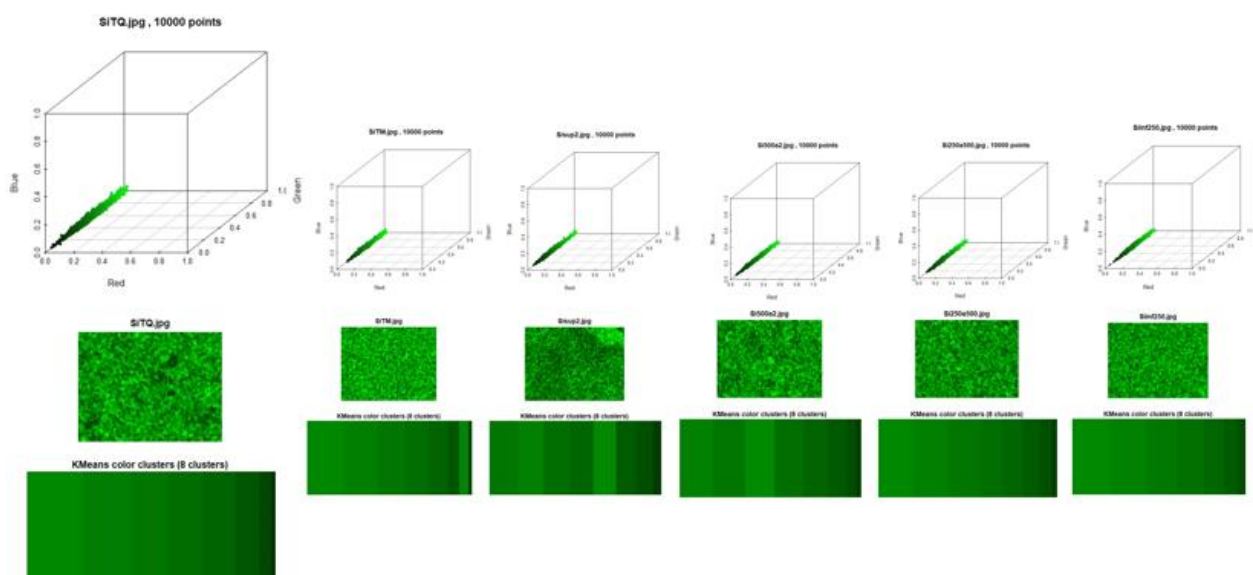


Figura 6.4 - Projecção espacial das coordenadas RGB para o Si, com o primeiro conjunto em destaque

Cada uma das imagens ilustradas na figura 6.4 é acompanhada por uma tabela do tipo da tabela 6.1, que contém as coordenadas RGB, com as respectivas percentagens de frequência.

Tabela 6.1 – Exemplo de percentagem ("Pct") de RGB agrupado em oito *clusters* para o Si

Clusters	R	G	B	Pct
1	0,004	0,537	0,005	0,155
2	0,004	0,298	0,005	0,067
3	0,004	0,403	0,005	0,155
4	0,004	0,481	0,005	0,161
5	0,004	0,356	0,005	0,107
6	0,004	0,214	0,005	0,026
7	0,006	0,510	0,006	0,155
8	0,005	0,446	0,005	0,173

A análise de *clusters* confirma a gradação das cores, porque o número de *clusters* depende da especificidade da imagem: se é mais claro ou mais escuro, consoante a diferença entre concentrações. Na imagem acima essa gradação representa seis *clusters*.

O segundo passo da metodologia, consiste na classificação de imagens por diferentes métodos, em que é concretizada a estimação em área das frequências de intervalos de RGB que sejam os mais representativos do elemento químico (quantidades estimadas em termos de percentagens de área mínima e máxima prováveis). Estes métodos relacionam-se com os critérios de busca ("r" de *range*) que permitem fixar uma, duas ou três cores RGB, ou seja, existem *ranges* (limites) rectilíneos e esféricos, dentro dos quais é possível procurar a percentagem de ocorrência de uma, duas ou três cores através de parâmetros inseridos.

Assim, os métodos utilizados para estimação de área de ocorrência mínima do elemento químico foram o Esférico, o Rectilíneo e Duas Cores (fig. 6.5). Os métodos para a estimação de área de ocorrência máxima do elemento químico é o de Três cores, com variação de raios de classificação e das gamas de pixéis RGB usadas como referência (fig. 6.6). Devido a esta variação dos raios de classificação e das gamas de pixéis RGB, optou-se por dividi-lo em três designações "Três cores-1", "Três cores-2" e "Três cores-3", conforme presente no subcapítulo dedicado ao tratamento dos mapeamentos no Capítulo 7.

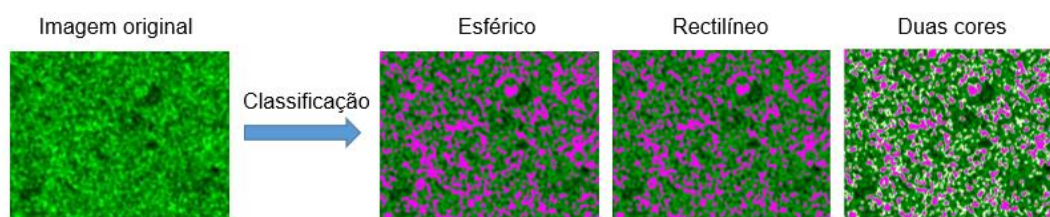


Figura 6.5 - Aplicação dos métodos para estimativa de área de ocorrência mínima do Si

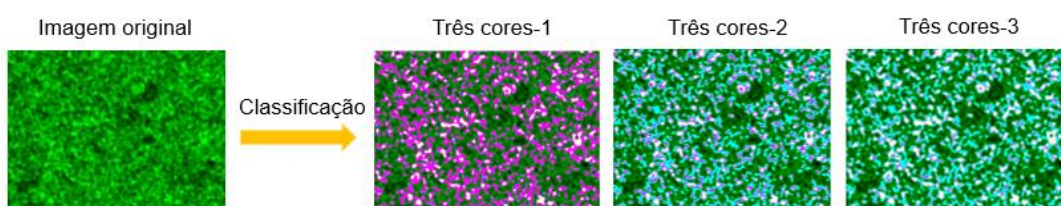


Figura 6.6 - Aplicação dos métodos para estimativa de área de ocorrência máxima do Si

É de se referir que a metodologia agora descrita foi propositadamente desenvolvida em ambiente R no âmbito da presente dissertação. Ao contabilizar os pixéis por gradação de cores, é possível obter uma percentagem de ocorrência da possível quantidade máxima e mínima de um elemento presente na fracção. Esta metodologia tornou assim possível efectuar uma análise das imagens não só qualitativa, mas igualmente de natureza quantitativa, ainda que com alguma incerteza associada ao processo de classificação desenvolvido. No entanto, é necessário fazer ajustes nos rácios de acordo com este código.

Capítulo 7 – Discussão dos resultados

As análises realizadas com o espectrômetro M4 TORNADO permitiram identificar os elementos que se encontram na tabela 7.1, nos conjuntos de amostras SD1 (solo) e SD3 base (sedimentos).

Tabela 7.1 - Elementos químicos identificados

SD1	SD3 (base)
Alumínio (Al)	Alumínio (Al)
Silício (Si)	Silício (Si)
-	Enxofre (S)
Potássio (K)	Potássio (K)
Cálcio (Ca)	-
Titânio (Ti)	Titânio (Ti)
-	Crômio (Cr)
Manganês (Mn)	Manganês (Mn)
Ferro (Fe)	Ferro (Fe)
Níquel (Ni)	Níquel (Ni)
Cobre (Cu)	Cobre (Cu)
Zinco (Zn)	Zinco (Zn)
Gálio (Ga)	Gálio (Ga)
Arsênio (As)	Arsênio (As)
Rubídio (Rb)	Rubídio (Rb)
Estrôncio (Sr)	Estrôncio (Sr)
Ítrio (Y)	-
-	Chumbo (Pb)

Conforme atestam os gráficos de colunas empilhadas nas figuras 7.1 e 7.2, o Si é o elemento com maior concentração nas amostras, independentemente do filtro aplicado.

Seguem-lhe o Fe e o Al. Há um visível contraste entre as concentrações dos elementos maiores e dos menores, sendo que estes últimos se encontram em percentagens muito reduzidas relativamente aos elementos maiores, com excepção do Mn que, dentro dos elementos maiores, é o elemento com menor concentração. Estes resultados são consentâneos com a natureza das amostras (“solos”) que são sempre maioritariamente compostos por Si e outros tipos de elementos, tais como o Al, Ca, Ti, Mn e Fe. Excluem-se aqui os elementos que não foram detectados com o espectrómetro utilizado, como, por exemplo, o carbono (C) e o oxigénio (O).

Em geral, a presença dos mesmos elementos é uniforme de uma fracção para outra. Quanto aos elementos menores, o Ni, o Ga e o Y apenas se manifestam na presença do filtro AlTiCu, e quando se manifestam com o filtro Al12.5 são sempre casos muito esporádicos. Esta especificidade é consequência não só do tipo de filtro utilizado (tal como discutido no Capítulo 5) como também das propriedades do próprio equipamento utilizado.

Assim, e de acordo com estas razões, as médias dos elementos identificados por classe (TQ, TM e fracção granulométrica) da SD1 para os filtros Al12.5 e AlTiCu podem ser consultadas nos gráficos de colunas empilhadas das figuras 7.1 e 7.2, respectivamente. Do mesmo modo, no caso do conjunto SD3, também sujeito a análise com ambos os filtros, os valores das médias dos elementos identificados em cada classe (TQ e fracção granulométrica) podem ser consultados nas figuras 7.3 e 7.4.

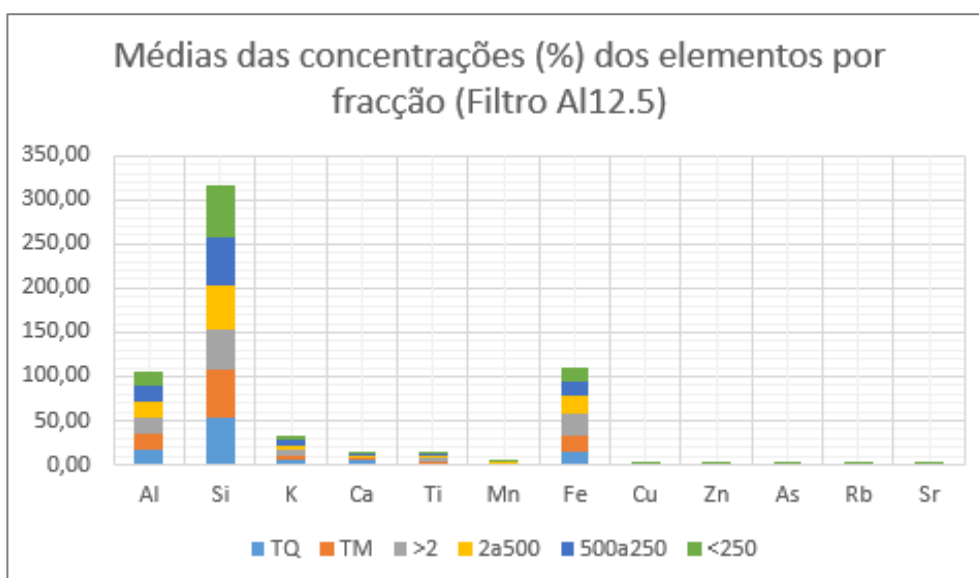


Figura 7.1 – SD1: Médias dos valores das concentrações (em %) dos elementos por fracção granulométrica, obtidos com o filtro Al12.5

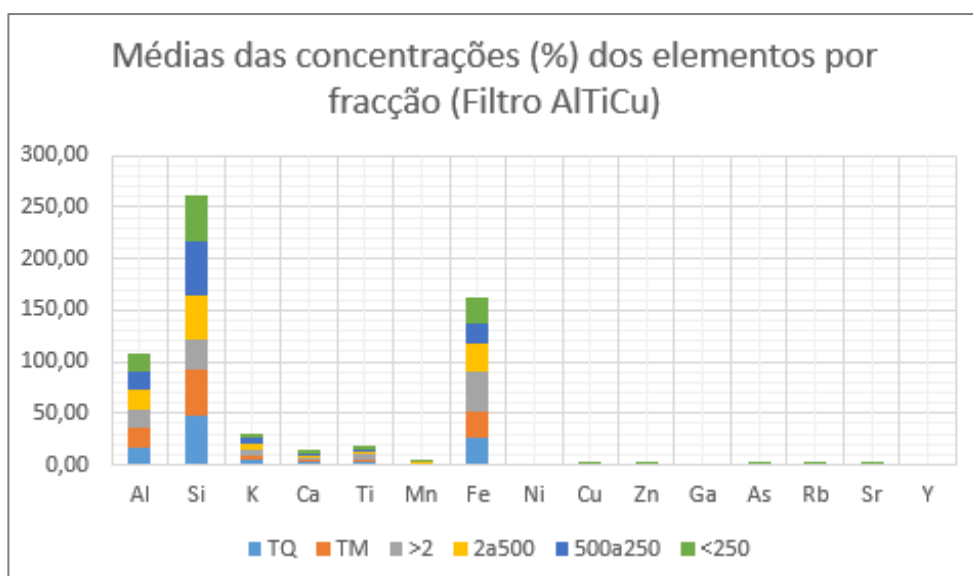


Figura 7.2 – SD1: Média dos valores das concentrações (em %) dos elementos por fracção granulométrica, obtidos com o filtro AlTiCu

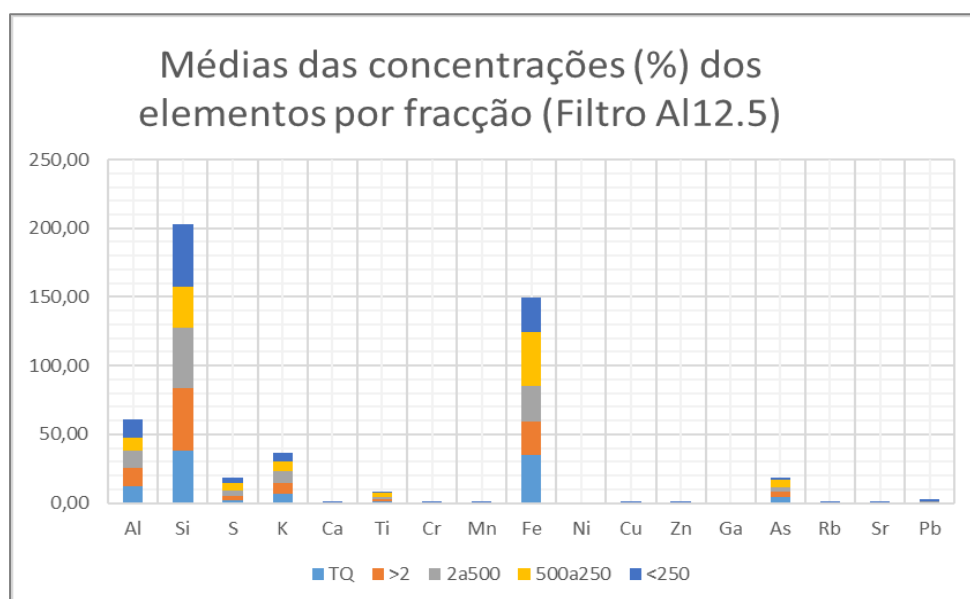


Figura 7.3 – SD3: Média dos valores das concentrações (em %) dos elementos por fracção granulométrica, obtidos com o filtro A12.5

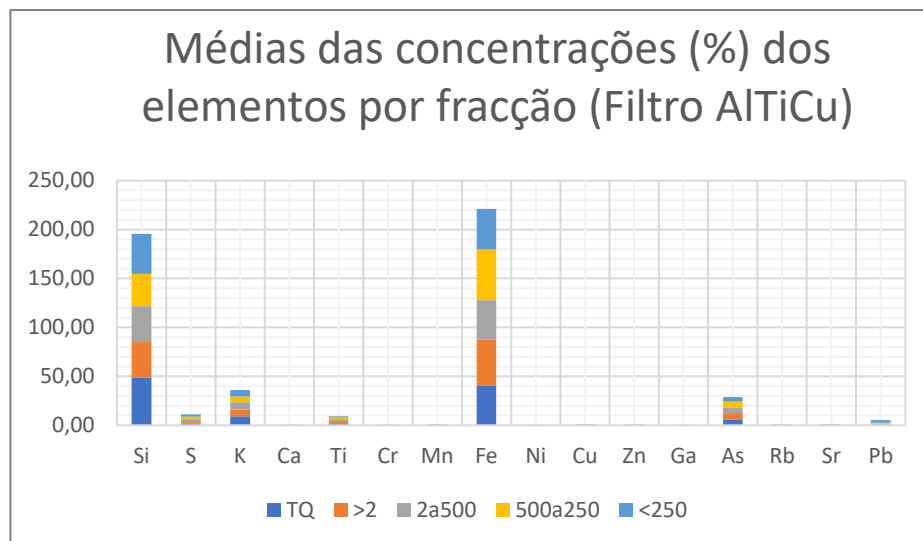


Figura 7.4 – SD3: Média dos valores das concentrações (em %) dos elementos por fração granulométrica, obtidos com o filtro AlTiCu

7.1. Análise univariada, bivariada e multivariada

7.1.1. Análise estatística univariada

A análise univariada que se segue permite conhecer os principais parâmetros estatísticos (posição central, dispersão e assimetria) dos dados, bem como o seu comportamento nos histogramas e *boxplots*. Nesta análise optou-se por estudar o comportamento dos dados obtidos com o filtro AlTiCu, visto que os mapeamentos foram concretizados com este filtro. Para além disso, permite reduzir o elevado número de informação obtida, que seria difícil de incluir na sua totalidade.

A figura 7.5 apresenta os histogramas dos elementos Al, Si, Mn e As, através dos quais é possível observar que as distribuições para o dados do Al e do Si possuem um comportamento característico das distribuições normais, ao passo que para o Mn e para o As regista-se uma assimetria (*skewness*) positiva, conforme pode ser verificado pelos valores da tabela 7.2. Recordar-se que os valores presentes no eixo das abcissas são percentagens.

As tabelas com os parâmetros estatísticos obtidos para o filtro Al12.5, bem como para cada fração, podem ser consultados no Anexo V.

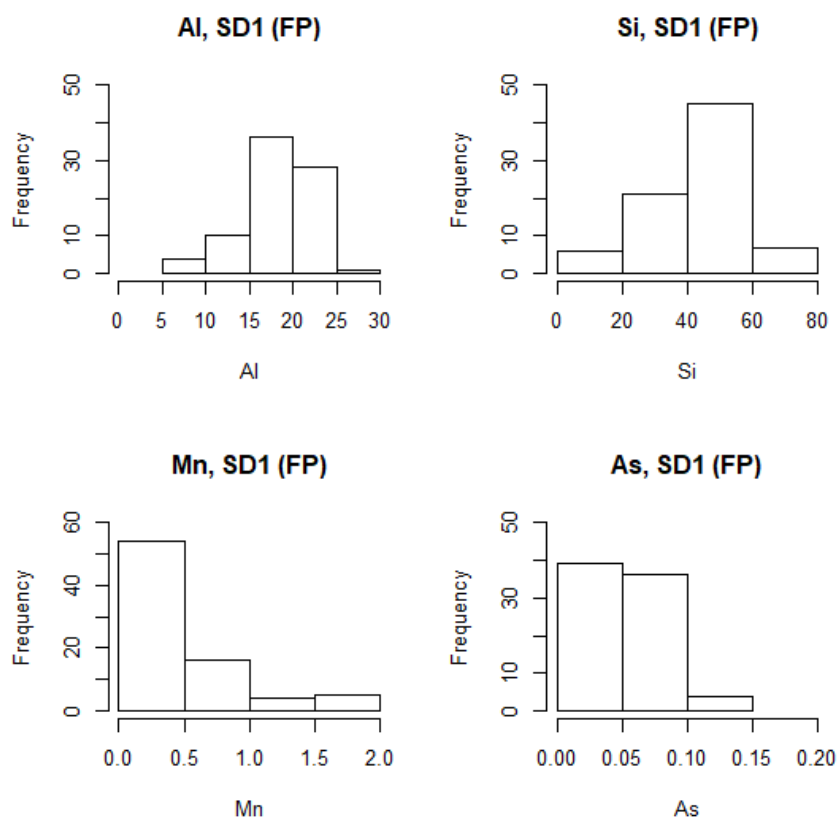


Figura 7.5 - Histogramas do Al, Si, Mn e As por filtro AlTiCu ("FP")

Tabela 7.2 - Parâmetros estatísticos SD1 por filtro AlTiCu ("FP") com outliers

SD1 FP	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	Curtose	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	79,00	18,04	18,72	3,91	-0,938	0,569	16,45	20,88	4,42	6,73	25,31
Si	79,00	44,05	45,28	13,34	-0,180	0,300	36,31	52,40	16,09	12,98	78,05
K	79,00	5,24	4,74	2,50	1,65	3,67	3,67	6,22	2,54	1,57	14,90
Ca	79,00	2,21	1,74	1,77	2,89	8,58	1,37	2,20	0,830	0,625	9,33
Ti	79,00	3,02	2,47	2,19	2,62	7,71	1,82	3,40	1,58	0,740	11,70
Mn	79,00	0,524	0,383	0,412	1,80	2,78	0,276	0,616	0,340	0,108	1,90
Fe	79,00	26,57	23,60	13,12	1,49	2,12	17,79	30,21	12,42	6,67	71,29
Ni	79,00	0,014	0,013	0,008	4,51	29,66	0,010	0,017	0,007	0,005	0,067
Cu	79,00	0,050	0,047	0,026	1,80	5,37	0,032	0,062	0,030	0,013	0,163
Zn	79,00	0,096	0,080	0,064	2,46	7,98	0,057	0,111	0,054	0,025	0,413
Ga	79,00	0,013	0,012	0,005	0,929	1,59	0,010	0,016	0,006	0,005	0,031
As	79,00	0,053	0,050	0,029	0,797	0,848	0,030	0,072	0,042	0,008	0,148
Rb	79,00	0,035	0,033	0,014	0,735	0,360	0,024	0,042	0,018	0,010	0,076
Sr	79,00	0,070	0,062	0,031	3,20	15,15	0,053	0,083	0,030	0,023	0,247
Y	79,00	0,016	0,015	0,006	1,17	1,32	0,012	0,019	0,008	0,006	0,037

Para além dos histogramas o comportamento da distribuição dos dados pode ser avaliada pelos *Q-Q plot* (fig. 7.6) ou pelos *boxplots*.

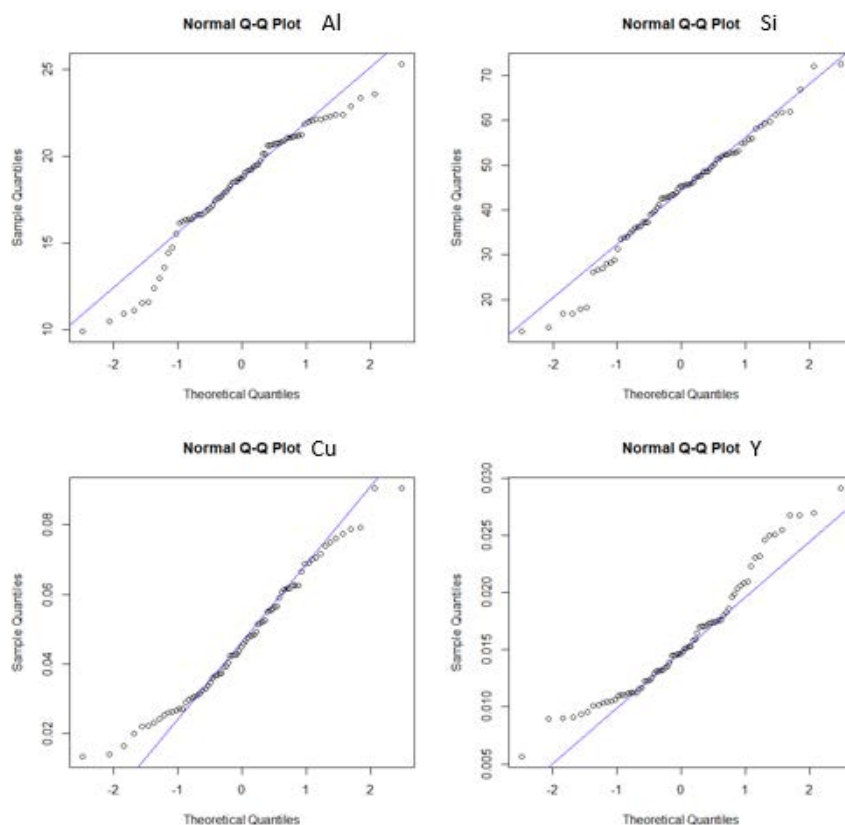


Figura 7.6 - Q-Q plot da distribuição das concentrações dos elementos Al, Si, Cu e Y analisados com o FP

Após a obtenção dos parâmetros estatísticos, é possível saber que o Si e o Fe são os elementos que se encontram em maiores concentrações, possuindo os maiores desvios padrão indicando a grande dispersão dos dados em torno da média.

A figura 7.7 apresenta exemplos de *boxplots* para as categorias dos filtros (FL e FP) com e sem *outliers*. Note-se a influência da remoção dos *outliers* originais (i.e., principais) na representação dos diagramas: a sua presença pode influenciar a distribuição dos dados e mesmo após a remoção dos principais *outliers*, verifica-se que podem surgir novos *outliers*.

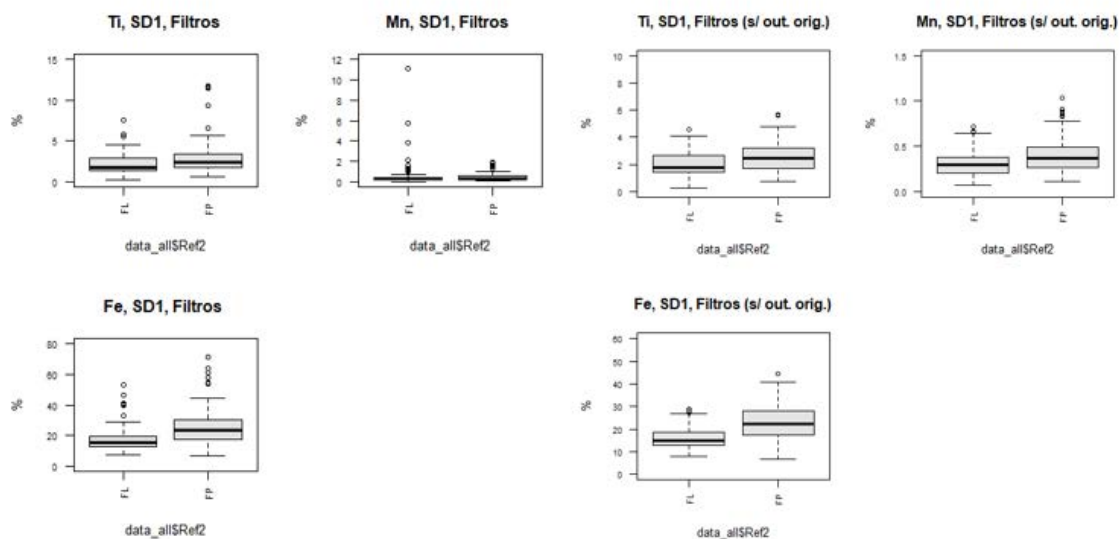


Figura 7.7 - *Boxplots* para as concentrações dos elementos Ti, Mn e Fe, com e sem *outliers*

Tal como mencionado acima, registam-se diferenças bastante significativas após a remoção dos *outliers* e mesmo surgindo novos, a variabilidade entre concentrações passa a ser menor, reduzindo a margem de erro.

Na figura 7.8 podem ser consultados os *boxplots* resultantes para cada fracção do conjunto SD1 e na figura 7.9 do conjunto SD3, com e sem *outliers*. Ou seja, estas representações permitiram identificar os valores dos *outliers* para a sua remoção e nova representação sem a influência dos valores anómalos. Mais do que a diferença entre filtros, são estas diferenças entre as fracções que têm maior importância no estudo da variabilidade das concentrações dos elementos identificados.

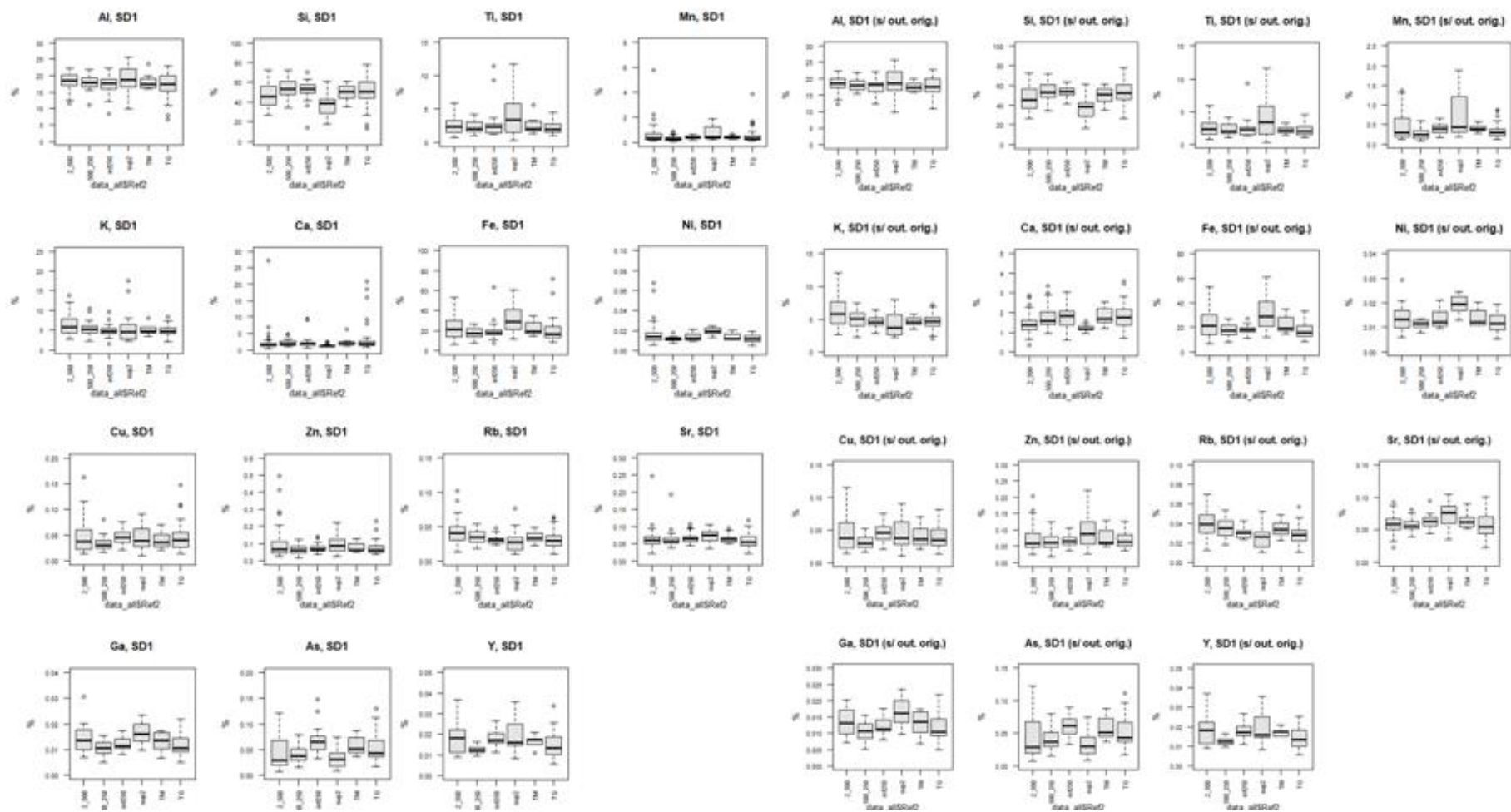


Figura 7.8 - *Boxplots* das concentrações dos elementos por fracção, do conjunto SD1 (com todos os *outliers* e sem os principais *outliers*)

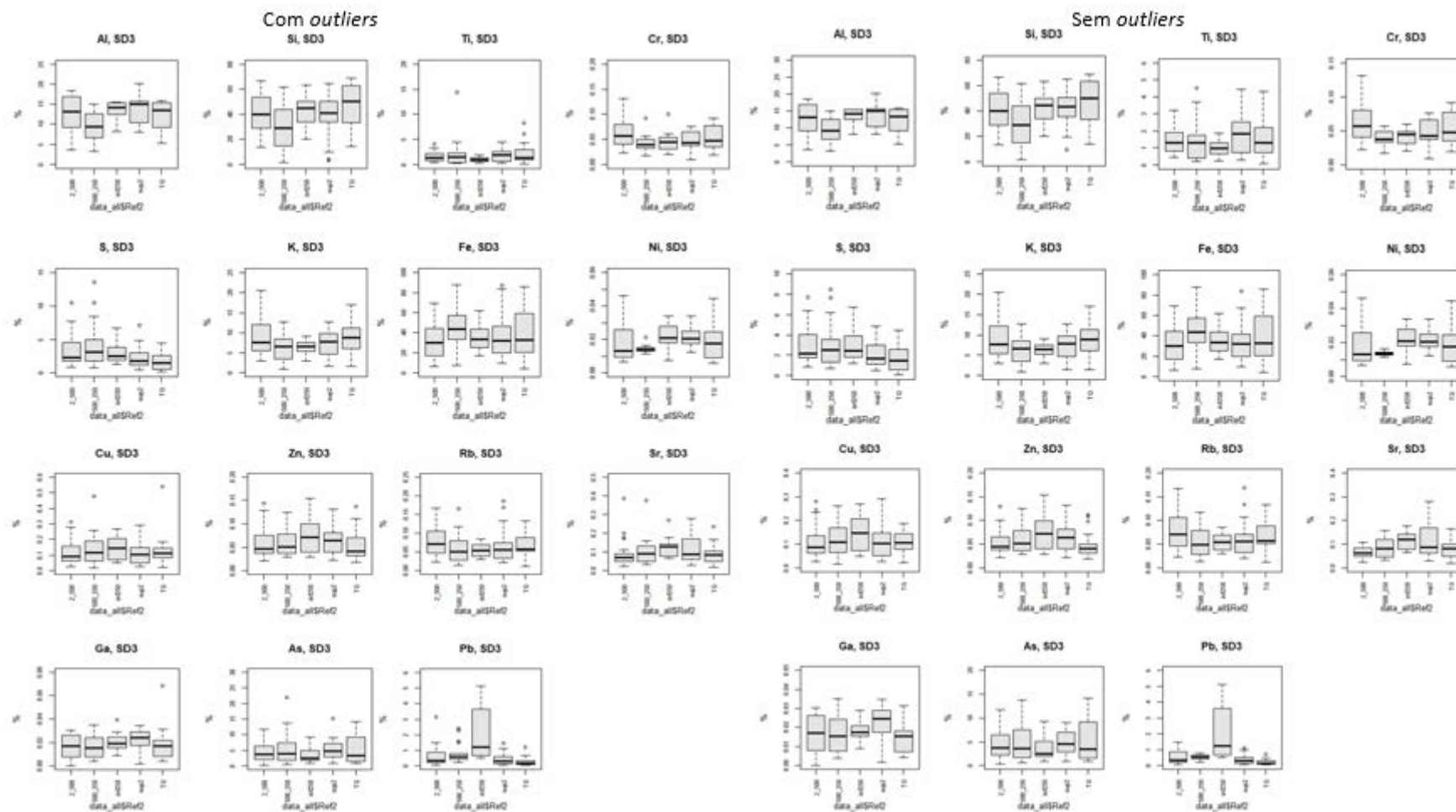


Figura 7.9 - *Boxplots* das concentrações dos elementos por fracção, do conjunto SD3 (com todos os *outliers* e sem os principais *outliers*)

Para cada fracção, sujeita à influência de ambos os filtros, bem como para cada conjunto de amostras SD1 e SD3, foi testada a normalidade da distribuição dos dados e cujos resultados do teste de Shapiro Wilk podem ser consultados nas tabelas do Anexo V. Relembra-se que os parâmetros estatísticos obtidos podem ser consultados no mesmo anexo. No entanto, apresenta-se uma listagem com o resumo das categorias que apresentam normalidade ou não para o conjunto SD1 analisado com o filtro AITiCu (tabela 7.3) e para o conjunto SD3 (tabela 7.4).

Tabela 7.3 - Normalidade da distribuição para o conjunto SD1 analisado com o filtro AITiCu (FP)

Com outliers	Categoria	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
	TQ	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
	TM	Normal	Normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
	>2	Não normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal
	2_500	Não normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Não normal	Normal	Não normal	Não normal	Não normal	Não normal	Não normal	normal	Não normal	Normal
	500_250	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal
	<250	Normal	Não normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Não normal	Normal	Não normal	Normal
Sem outliers	Categoria	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
	TQ	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
	TM	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
	>2	Normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal
	2_500	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal
	500_250	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
	<250	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal

Tabela 7.4 - Normalidade da distribuição para o conjunto SD3

Com outliers	Categoria	Al	Si	S	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
	TQFL	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	NA	Normal	Normal	NA	Normal	Normal	Normal	Normal
	TQFP	NA	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal	Normal	Não normal
	>2FL	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	NA	Não normal	Normal	NA	Normal	Normal	Não normal	Normal
	>2FP	NA	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
	2_500FL	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Não normal	Normal	NA	Normal	Normal	NA	Normal	Normal	Não normal	Normal
	2_500FP	NA	Normal	Não normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Não normal	Não normal
	500_250FL	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	NA	Normal	NA	Normal	Não normal	NA	Não normal	Não normal	Normal	Normal
	500_250FP	NA	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	NA	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Não normal
	<250FL	NA	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	NA	Normal	NA	Normal	Não normal	NA	Normal	Não normal	Não normal	Não normal
	<250FP	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal
	Categoria	Al	Si	S	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
Sem outliers	TQFL	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	NA	Normal	Normal	NA	Normal	Normal	Normal	Normal
	TQFP	NA	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Não normal	Não normal	normal	Normal	Não normal
	>2FL	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	NA	Não normal	Normal	NA	Normal	Normal	Normal	Normal
	>2FP	NA	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal
	2_500FL	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Não normal	Normal	NA	Normal	Normal	NA	Normal	Normal	Não normal	Normal
	2_500FP	NA	Normal	Normal	Normal	Não normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	Não normal	Normal
	500_250FL	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	NA	Normal	NA	Normal	Normal	NA	Normal	Não normal	Normal	Normal
	500_250FP	NA	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal	NA	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Não normal
	<250FL	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	NA	Normal	NA	Normal	Normal	NA	Normal	Não normal	Não normal	Não normal
	<250FP	NA	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal	Normal

7.1.2. Análise bivariada

Com a análise bivariada é possível estudar a dependência e comportamento de pares de variáveis. Este comportamento pode ser estudado através de diagramas de dispersão e de matrizes de correlação que estabelecem a relação entre elementos. Esta matriz traduz em valores as correlações entre pares de elementos, conforme as matrizes de correlação presentes nas tabelas 7.5 e 7.6, que apresentam os coeficientes de correlação entre as variáveis (com e sem os valores anômalos) para o conjunto SD1 analisado com o filtro AlTiCu (FP)

Tabela 7.5 - Matriz de correlação de Pearson entre elementos para o conjunto SD1 analisado com o filtro AlTiCu (FP), com outliers

SD1 FP	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
Al	1,00	0,08	0,23	-0,001	-0,13	0,02	-0,40	-0,12	-0,16	-0,12	-0,11	-0,21	-0,25	-0,10	-0,24
Si	0,08	1,00	-0,12	-0,08	-0,45	-0,45	-0,91	-0,42	-0,51	-0,60	-0,81	-0,41	-0,59	-0,42	-0,64
K	0,23	-0,12	1,00	-0,01	-0,10	0,22	-0,13	-0,01	-0,02	-0,06	0,17	-0,07	0,36	-0,15	-0,20
Ca	0,00	-0,08	-0,01	1,00	-0,12	0,12	-0,04	0,21	0,35	0,23	0,11	0,32	0,04	0,29	0,18
Ti	-0,12	-0,45	-0,10	-0,12	1,00	0,14	0,35	0,10	0,13	0,18	0,16	0,03	-0,02	0,11	0,22
Mn	0,02	-0,45	0,22	0,12	0,14	1,00	0,33	0,40	0,49	0,49	0,55	0,32	0,35	0,20	0,50
Fe	-0,40	-0,91	-0,13	-0,04	0,35	0,33	1,00	0,40	0,47	0,57	0,76	0,42	0,59	0,41	0,68
Ni	-0,12	-0,42	-0,01	0,21	0,10	0,40	0,40	1,00	0,65	0,79	0,64	0,36	0,42	0,71	0,58
Cu	-0,16	-0,51	-0,02	0,35	0,13	0,49	0,47	0,65	1,00	0,67	0,63	0,58	0,33	0,54	0,63
Zn	-0,12	-0,60	-0,06	0,22	0,18	0,49	0,57	0,79	0,67	1,00	0,70	0,35	0,43	0,59	0,72
Ga	-0,11	-0,81	0,17	0,11	0,16	0,55	0,76	0,64	0,63	0,71	1,00	0,51	0,68	0,59	0,66
As	-0,21	-0,41	-0,07	0,32	0,03	0,32	0,42	0,36	0,58	0,35	0,51	1,00	0,35	0,36	0,58
Rb	-0,25	-0,59	0,36	0,04	-0,02	0,35	0,59	0,42	0,33	0,43	0,68	0,35	1,00	0,31	0,51
Sr	-0,10	-0,42	-0,15	0,29	0,11	0,20	0,41	0,71	0,54	0,59	0,59	0,36	0,31	1,00	0,56
Y	-0,24	-0,64	-0,20	0,18	0,22	0,50	0,68	0,58	0,63	0,72	0,66	0,58	0,51	0,56	1,00

A amarelo, e de acordo com o coeficiente de Pearson, destacam-se as correlações mais fortes entre elementos (75 a 100%), seguidas pelas segundas fortes a razoavelmente fortes a rosa (59 a 74%). Note-se, no entanto, que conforme a ordem de leitura da tabela (coluna por linha ou linha por coluna), se repetem os valores das correlações. Nas amarelas, as correlações são evidenciadas pelos elementos Si-Fe, Si-Ga (correlações muito fortes negativas), Fe-Ga e Ni-Zn e nas rosa pelos elementos Si-Zn, Si-Rb, Si-Y (correlações fortes negativas), Fe-Rb, Fe-Y, Ni-Cu, Ni-Ga, Ni-Sr, Cu-Zn, Cu-Ga, Cu-Y, Zn-Ga, Zn-Y, Ga-Rb, Ga-Sr e Ga-Y.

Removidos os valores anômalos (tabela 7.6) verifica-se que há correlações que evidenciam melhorias, como o Si-Fe, Fe-Zn, Si-Ga, Si-Zn, Zn-Ga e Fe-Ga. Em contrapartida, o correlação do Ni-Zn passa a razoavelmente boa, bem como o Ni-Sr. Portanto, na presença de outliers, o Ni-Zn apresentava uma falsa correlação muito boa, visto que ao serem removidos esses valores anômalos, esta correlação baixa. O Cu passa a apresentar correlação razoavelmente forte (negativa) com o Si. Ao passo que algumas correlações se mantêm (e.g., Si-Y), surgem também novas correlações fortes a razoavelmente fortes (ou seja, boas a razoavelmente boas): Fe-Cu, Fe-Mn, Fe-Sr, Si-Mn (correlação negativa), Sr-Y, Si-Cu, Zn-Sr, Si-

Sr e Cu-As. Assim, através destas correlações é também possível verificar a influência que a presença dos *outliers* têm nestas matrizes.

Tabela 7.6 - Matriz de correlação de Pearson entre elementos para o conjunto de SD1 analisado com o filtro AlTiCu (FP), sem *outliers*

SD1 FP	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
Al	1,00	-0,50	-0,14	0,35	0,24	0,33	0,23	0,16	0,22	0,35	0,27	0,05	-0,07	0,44	0,29
Si	-0,50	1,00	-0,28	-0,18	-0,55	-0,69	-0,93	-0,53	-0,64	-0,88	-0,89	-0,39	-0,50	-0,64	-0,64
K	-0,14	-0,28	1,00	0,09	0,16	0,23	0,17	0,07	0,03	0,22	0,29	0,07	0,59	-0,13	0,01
Ca	0,35	-0,18	0,09	1,00	0,07	0,27	-0,01	0,19	0,27	0,05	0,02	0,47	-0,04	0,07	0,01
Ti	0,24	-0,55	0,16	0,07	1,00	0,39	0,43	0,09	0,32	0,50	0,42	0,06	0,11	0,26	0,36
Mn	0,33	-0,69	0,23	0,27	0,39	1,00	0,61	0,52	0,60	0,67	0,62	0,39	0,30	0,40	0,52
Fe	0,23	-0,93	0,17	-0,01	0,43	0,61	1,00	0,56	0,65	0,86	0,90	0,41	0,52	0,63	0,65
Ni	0,16	-0,52	0,07	0,19	0,09	0,52	0,56	1,00	0,53	0,59	0,60	0,37	0,36	0,59	0,42
Cu	0,22	-0,64	0,03	0,27	0,32	0,60	0,65	0,53	1,00	0,56	0,62	0,64	0,28	0,46	0,59
Zn	0,35	-0,88	0,22	0,05	0,50	0,67	0,86	0,59	0,56	1,00	0,85	0,27	0,47	0,70	0,70
Ga	0,27	-0,89	0,29	0,02	0,42	0,62	0,90	0,60	0,62	0,85	1,00	0,40	0,64	0,68	0,65
As	0,05	-0,39	0,07	0,47	0,06	0,39	0,41	0,37	0,64	0,27	0,40	1,00	0,30	0,22	0,41
Rb	-0,07	-0,50	0,59	-0,04	0,11	0,29	0,52	0,36	0,28	0,47	0,64	0,30	1,00	0,24	0,47
Sr	0,44	-0,64	-0,13	0,07	0,26	0,40	0,63	0,59	0,46	0,70	0,68	0,22	0,24	1,00	0,63
Y	0,29	-0,64	0,01	0,01	0,36	0,52	0,65	0,42	0,59	0,70	0,65	0,41	0,47	0,63	1,00

Note-se que se evidencia uma forte correlação entre o Fe e o Ga. Recorda-se que o Ga não ocorre como metal nativo na natureza, formando apenas raros minerais. No entanto, este elemento encontra-se disperso, em pequenas quantidades, em diversos minerais, onde substitui elementos com tamanhos e cargas semelhantes como, por exemplo, no caso do Al. Para além disso, o Ga pode ser um subproduto da esfalerite (Humayun, 2016), mineral também encontrado em São Domingos, ainda que em menores quantidades comparativamente aos principais minerais da região. Em compostos, o Ga exibe semelhanças ao Al^{3+} , ao Fe^{3+} e ao Zn^{2+} , podendo mesmo substituir estes elementos em certos minerais (Burton & Culkin, 1978 in Foley *et al.*, 2017). O Si é outro elemento tipicamente encontrado em associações geoquímicas com o Ga (Foley *et al.*, 2017). Aliás, a forte correlação entre o Fe e o Ga parece estar relacionada com as semelhanças partilhadas entre este elemento e o Fe^{3+} .

Para além da matriz de correlação de Pearson, estas correlações podem ser igualmente interpretadas através dos diagramas de correlação (correlogramas) da figura 7.10, criada com a função *corrplot* no R. Neste caso, as figuras representam os valores que constituem o triângulo superior da matriz de correlação em que: as correlações positivas são mostradas a azul e as correlações negativas a vermelho. A intensidade da cor e o tamanho dos círculos são proporcionais aos coeficientes de correlação e a legenda com as cores dispõe os coeficientes de correlação com as respectivas cores.

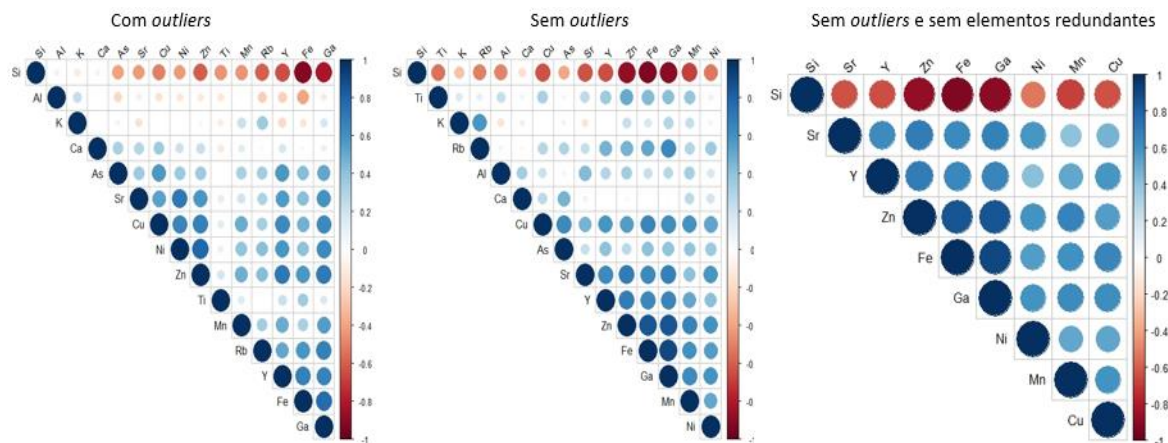


Figura 7.10 - Diagrama com os coeficientes de correlação entre os elementos do conjunto SD1 analisado com o filtro AlTiCu, com *outliers*, sem *outliers* e sem *outliers* e elementos redundantes

Os elementos redundantes identificados na figura 7.10, consistem naqueles que não parecem causar qualquer interferência no comportamento geral da amostra, pelo que no terceiro e último diagrama da figura 7.10, se apresenta a imagem sem estes elementos para o conjunto sem *outliers*. Repare-se como a remoção destes elementos do conjunto, evidencia a correlação dos restantes, sendo agora possível identificar os pares que exibem as correlações positivas e negativas (no caso do Si com os demais elementos) com maiores intensidades.

Estas correlações também podem ser observadas entre os diversos pares através de diagramas de dispersão e cuja figura 7.11 apresenta estas relações para os pares de elementos Si-Fe, Si-Ga, Ga-Fe e Ni-Zn (sem *outliers*) nas amostras SD1.

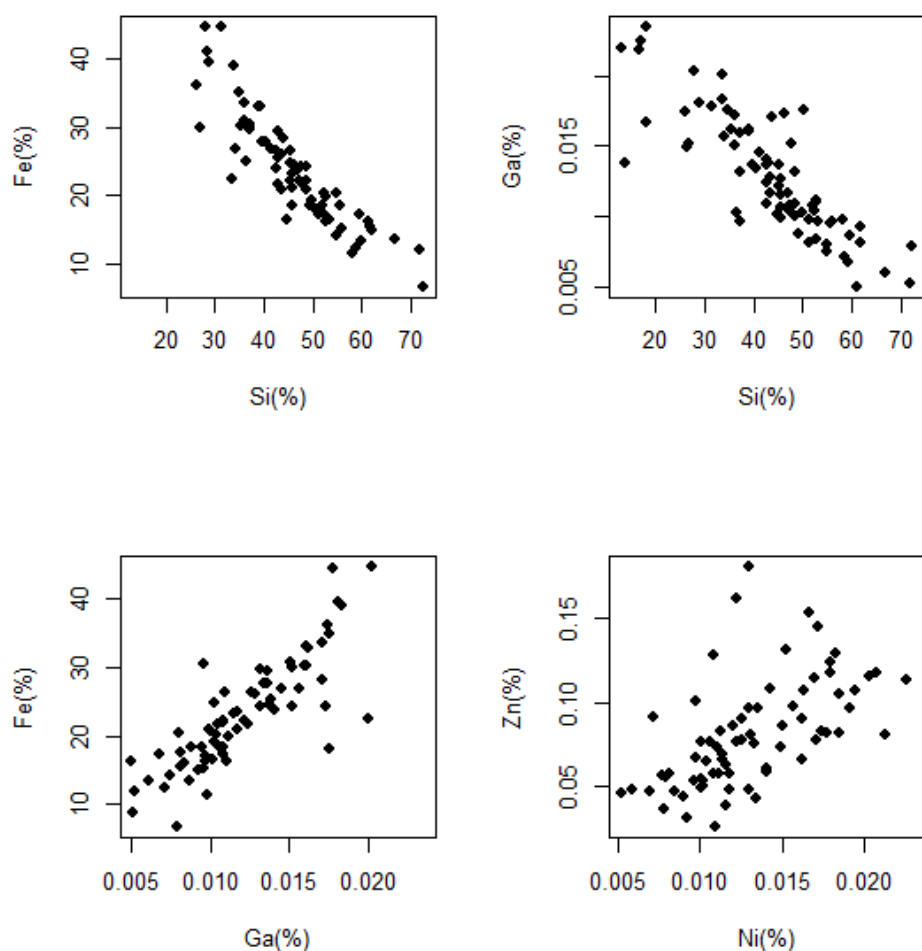


Figura 7.11 – SD1: Diagramas de dispersão entre os pares de elementos Si-Fe, Si-Ga, Ga-Fe e Si-Rb

Conclui-se, assim, que o Fe e o Si apresentam uma correlação negativa elevada, sendo que o mesmo se sucede com o Ga e o Si. O Fe e o Ga têm uma correlação positiva elevada e o Zn e o Ni uma correlação positiva moderada.

No caso do conjunto SD3, as correlações entre elementos revelam-se mais fracas, conforme pode ser avaliado pela tabela 7.7. Ao contrário da matriz de correlação apresentada anteriormente para a SD1, esta não se encontra restrita ao filtro AlTiCu (mas à semelhança da anterior foram removidos os valores anómalos), visto que o conjunto SD3 não foi mapeado, pelo que se segue a correlação geral tendo em conta os dois filtros. As correlações para SD3 não chegam a atingir 70%. O facto de estas correlações se revelarem mais fracas (mesmo sem a presença dos valores anómalos) poderá estar associado com o facto do conjunto SD3 ser constituído por sedimentos. No entanto, correlações razoavelmente boas podem ser observadas para os pares: Si-K, Si-Fe, K-Fe, Fe-Ti (com correlações negativas), Mn-Zn e Fe-As.

Tabela 7.7 - Matriz de correlação de Pearson entre elementos para o conjunto SD3 analisado com o filtro AlTiCu ("FP")

SD3 FP	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
Al	1,00	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Si	NA	1,00	0,15	0,69	0,14	0,37	0,18	-0,14	-0,66	0,11	-0,15	-0,22	-0,12	-0,47	0,22	0,23	0,02
S	NA	0,15	1,00	0,14	-0,07	-0,16	0,03	-0,19	-0,10	0,09	0,25	0,05	0,00	-0,22	-0,08	0,09	0,19
K	NA	0,69	0,14	1,00	-0,03	0,56	0,37	-0,10	-0,66	-0,02	-0,21	-0,31	-0,04	-0,33	0,44	0,09	-0,08
Ca	NA	0,14	-0,07	-0,03	1,00	-0,06	-0,20	0,10	-0,05	-0,10	-0,05	0,12	-0,09	-0,08	-0,04	0,09	0,04
Ti	NA	0,37	-0,16	0,56	-0,06	1,00	0,35	0,02	-0,62	-0,05	-0,38	-0,31	0,09	-0,21	0,43	0,09	-0,24
Cr	NA	0,18	0,03	0,37	-0,20	0,35	1,00	0,09	-0,32	0,39	-0,26	0,05	0,21	0,02	0,55	0,12	-0,13
Mn	NA	-0,14	-0,19	-0,10	0,10	0,02	0,09	1,00	0,11	0,27	-0,13	0,59	0,41	0,21	0,21	0,00	-0,20
Fe	NA	-0,66	-0,10	-0,66	-0,05	-0,62	-0,32	0,11	1,00	-0,10	0,46	0,39	0,09	0,61	-0,29	-0,17	0,08
Ni	NA	0,11	0,09	-0,02	-0,10	-0,05	0,39	0,27	-0,10	1,00	-0,07	0,49	0,36	-0,08	0,37	0,15	0,00
Cu	NA	-0,15	0,25	-0,21	-0,05	-0,38	-0,26	-0,13	0,46	-0,07	1,00	0,17	-0,13	0,04	-0,29	-0,07	0,19
Zn	NA	-0,22	0,05	-0,31	0,12	-0,31	0,05	0,59	0,39	0,49	0,17	1,00	0,44	0,23	0,20	0,27	0,10
Ga	NA	-0,12	0,00	-0,04	-0,09	0,09	0,21	0,41	0,09	0,36	-0,13	0,44	1,00	0,23	0,23	0,22	-0,03
As	NA	-0,47	-0,22	-0,33	-0,08	-0,21	0,02	0,21	0,61	-0,08	0,04	0,23	0,23	1,00	0,08	-0,01	0,01
Rb	NA	0,22	-0,08	0,44	-0,04	0,43	0,55	0,21	-0,29	0,37	-0,29	0,20	0,23	0,08	1,00	0,24	-0,18
Sr	NA	0,23	0,09	0,09	0,09	0,09	0,12	0,003	-0,17	0,15	-0,07	0,27	0,22	-0,01	0,24	1,00	0,31
Pb	NA	0,02	0,19	-0,08	0,04	-0,24	-0,13	-0,20	0,08	0,00	0,19	0,10	-0,03	0,01	-0,18	0,31	1,00

Observem-se agora os diagramas de dispersão para os pares Si-Fe, Si-Rb, Si-Ga e Ga-Fe na figura 7.12. É possível formar uma ideia visual destas correlações, com a correlação razoavelmente boa estabelecida entre o Si e o Fe. Note-se também que no diagrama de dispersão Ga-Fe, apesar dos valores anómalos terem sido removidos, surge um outro valor que não era evidenciado devido à presença dos restantes, observado no lado direito do diagrama.

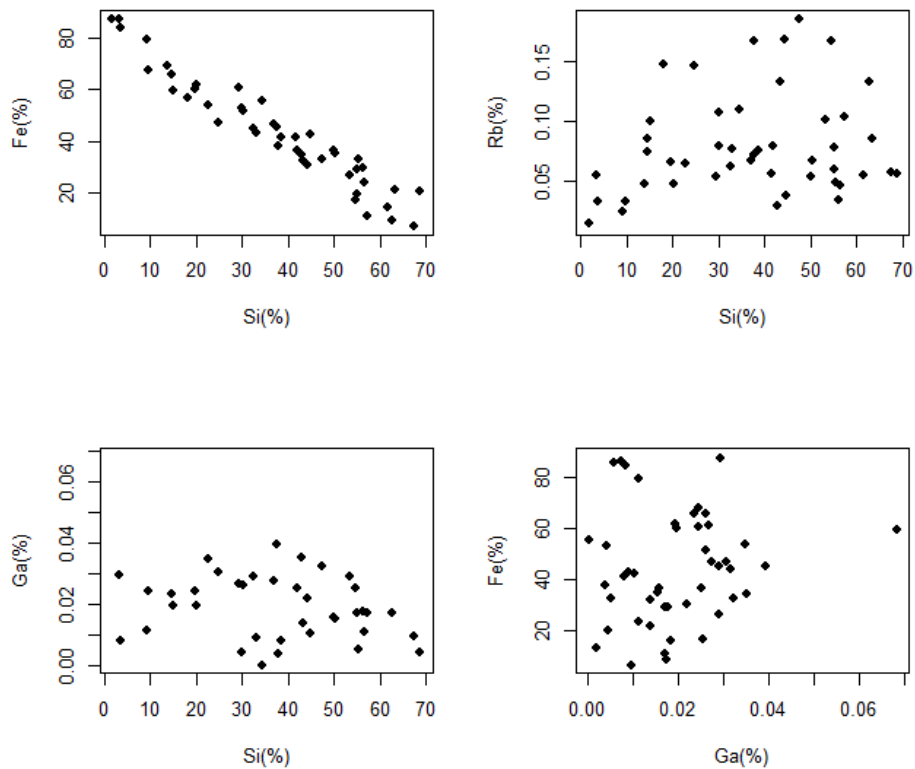


Figura 7.12 - Diagramas de dispersão dos pares Si-Fe, Si-Rb, Si-Ga e Ga-Fe

7.1.3. Análise Multivariada

Concluídas as análises uni e bivariada, segue-se a análise multivariada, que integra a análise factorial. Dentro desta análise apresentam-se os resultados da Análise em Componentes Principais (PCA), descrita no Capítulo 6. A PCA permite modificar um conjunto de variáveis num conjunto menor de variáveis independentes: os factores ou componentes principais.

Recorda-se que esta técnica permite identificar padrões no conjunto de dados e identificar semelhanças e diferenças entre as distintas variáveis. É também uma técnica importante na identificação dos *outliers*, visto que na representação gráfica das componentes principais pelos eixos factoriais, estes valores anómalos surgem como pontos isolados. Embora a existência dos *outliers* por séries de dados (por elemento) tenha, no presente estudo, sido detectada na análise univariada.

- **SD1 FP**

A figura 7.13 apresenta o mapa de factores individuais e o gráfico de variáveis quantitativas correspondentes ao conjunto SD1 analisado com o filtro AlTiCu (FP), ainda com todos os valores (i.e., com *outliers* incluídos). As observações constituem uma única população, apesar da nuvem ser dispersa. No entanto, há uma clara distinção entre o aglomerado de pontos à esquerda do eixo e à direita do eixo. Tal disposição mostra as diferentes variáveis que são mais correlacionáveis entre si (à direita) e variáveis sem qualquer correlação com as demais como o K, o Al, o Si e em parte o Ca e mostra inequivocamente a existência de algumas amostras que incluem *outliers* como é o caso da amostra 54, e ainda das amostras 30, 29, 28 que serão as responsáveis pelo comportamento que se evidencia nas variáveis Fe, Ga, Zn, entre outros, ainda que essa assimetria seja moderada.

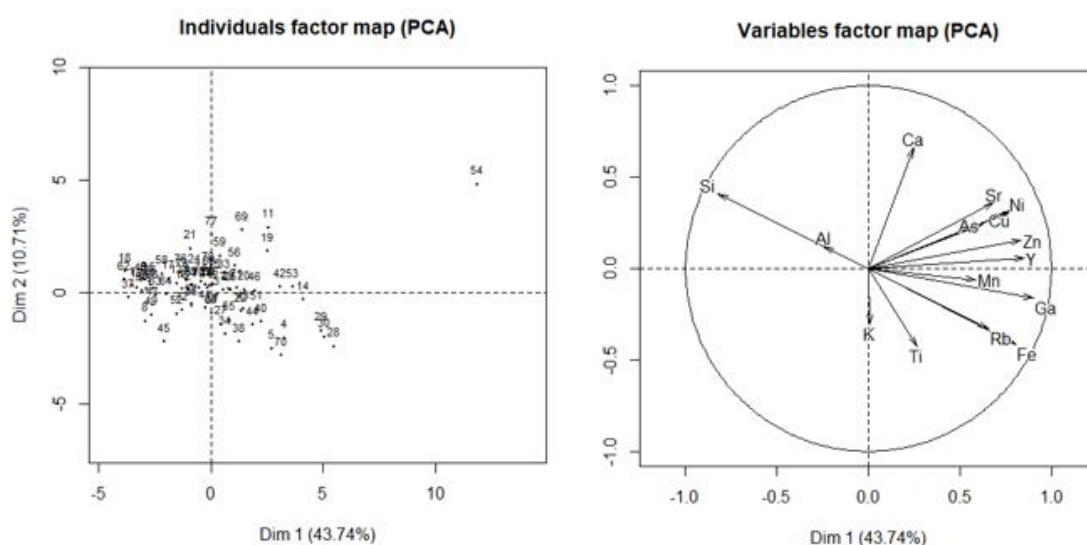


Figura 7.13 - Mapa factorial de indivíduos e mapa factorial de variáveis do conjunto SD1, com o filtro AlTiCu e com *outliers*

Assim, o mapa factorial de indivíduos permite visualizar a distribuição de cada observação em duas dimensões. É possível saber a que amostra pertence este *outlier* através de um gráfico de categorias, que indica que este valor faz parte da amostra com a referência SD1-5(2a500)FP-3, ou seja, faz parte do conjunto SD1, amostra 5, da fracção < 2 mm e > 500 µm, analisada com o filtro AlTiCu (FP), e corresponde ao terceiro ponto posicionado na análise por ponto múltiplo.

Na PCA, a variância de cada componente principal é medida pelo *eigenvalue* (valor próprio), cuja tabela 7.8 apresenta os valores gerados para SD1 FP. Embora sejam originalmente calculadas quinze dimensões, apresenta-se apenas um excerto da tabela, até porque, serão projectadas apenas a Dim.1 e Dim.2, cujas percentagem cumulativa de variância é menor.

Tabela 7.8 - Variância SD1 FP

<i>Eigenvalues</i>	Dim.1	Dim.2	Dim.3	Dim.4	Dim.5	Dim.6	Dim.7
Variance	6,56	1,61	1,57	1,12	0,908	0,733	0,685
% of var.	43,74	10,71	10,47	7,39	6,05	4,89	4,57
Cumulative % of var.	43,74	54,45	64,92	72,31	78,36	83,24	87,81

Os resultados obtidos para cada “indivíduo” (observação) para as duas dimensões avaliadas (Dim.1 e Dim.2), para o conjunto SD1 analisado com o filtro AlTiCu, podem ser consultados nas tabelas que se seguem: 7.9 e 7.10. Trata-se de duas tabelas devido ao elevado número de indivíduos, pelo que se optou por apresentar os primeiros 50 indivíduos na tabela 7.19 e os restantes 29 na tabela 7.10, ou seja, um total de 79 indivíduos. “Dist” corresponde à matriz de distâncias e “ctr”, que significa contribuição, quando projectada permite ver as contribuições de cada elemento. O “cos2” permite visualizar a qualidade da representação da variável de uma linha ou coluna de resultados da PCA.

Tabela 7.9 - Resultados dos primeiros 50 indivíduos (com outliers)

<i>Individuals</i>	<i>Dist</i>	<i>Dim.1</i>	<i>ctr</i>	<i>cos2</i>	<i>Dim.2</i>	<i>ctr</i>	<i>cos2</i>
1	4,24	-3,49	2,346	0,678	0,316	0,079	0,006
2	1,66	-1,01	0,196	0,367	0,127	0,013	0,006
3	1,14	0,27	0,014	0,056	-0,103	0,008	0,008
4	6,05	3,243	2,029	0,287	-2,01	3,20	0,111
5	4,86	2,70	1,40	0,308	-2,508	4,954	0,266
6	3,23	-2,972	1,704	0,847	0,569	0,255	0,031
7	3,06	0,545	0,057	0,032	0,112	0,01	0,001
8	3,556	-2,949	1,68	0,688	-1,28	1,28	0,129
9	1,81	-1,13	0,244	0,385	0,532	0,223	0,086
10	1,42	-0,15	0,004	0,011	0,213	0,036	0,023
11	5,43	2,54	1,24	0,218	2,898	6,616	0,285
12	4,01	-3,32	2,13	0,688	0,218	0,037	0,003
13	2,07	-1,51	0,44	0,535	0,399	0,125	0,037
14	6,04	4,11	3,26	0,463	-0,32	0,081	0,003
15	3,05	-2,73	1,44	0,805	0,518	0,212	0,029
16	3,30	-1,28	0,318	0,152	0,177	0,025	0,003
17	2,46	-1,90	0,694	0,595	0,599	0,283	0,059
18	5,25	-3,81	2,80	0,527	0,957	0,721	0,033
19	4,30	2,49	1,20	0,336	1,84	2,676	0,184
20	2,04	1,48	0,425	0,532	0,142	0,016	0,005
21	2,99	-0,924	0,165	0,096	1,97	3,05	0,433
22	2,13	1,34	0,346	0,397	-0,833	0,547	0,153
23	1,38	0,75	0,109	0,295	0,147	0,017	0,011
24	2,22	-0,713	0,098	0,103	0,887	0,62	0,159
25	2,97	-2,697	1,40	0,823	0,358	0,101	0,015
26	1,51	0,872	0,147	0,336	0,102	0,008	0,005
27	5,69	0,424	0,035	0,006	-1,40	1,55	0,061
28	6,50	5,44	5,72	0,700	-2,41	4,58	0,137
29	5,77	4,88	4,588	0,715	-1,70	2,28	0,087
30	7,31	5,05	4,92	0,476	-1,97	3,06	0,073
31	2,96	-0,278	0,015	0,009	0,341	0,091	0,013
32	2,26	-0,877	0,149	0,151	0,344	0,093	0,023
33	2,68	0,556	0,06	0,043	0,638	0,321	0,057
34	4,73	0,617	0,073	0,017	-1,85	2,71	0,154
35	3,25	-0,884	0,151	0,074	-0,576	0,262	0,031
36	1,05	0,047	0,00	0,002	0,343	0,093	0,108
37	4,7	-3,67	2,60	0,609	-0,216	0,037	0,002
38	3,49	1,25	0,302	0,128	-2,19	3,77	0,393
39	2,56	0,009	0,00	0,00	-0,899	0,637	0,124
40	4,74	2,23	0,959	0,221	-1,30	1,33	0,075
41	2,58	-0,266	0,014	0,011	-0,69	0,375	0,072
42	4,30	3,08	1,83	0,515	0,247	0,048	0,003
43	2,44	1,44	0,4	0,349	-0,734	0,425	0,091
44	3,39	1,85	0,66	0,298	-1,44	1,64	0,181
45	4,60	-2,09	0,84	0,206	-2,19	3,78	0,227
46	2,35	1,93	0,719	0,672	0,087	0,006	0,001
47	2,88	-2,603	1,31	0,815	-0,553	0,241	0,037
48	3,27	-3,12	1,88	0,909	0,524	0,216	0,026
49	3,08	-2,64	1,35	0,734	-1,004	0,794	0,106
50	3,53	-3,10	1,85	0,771	0,085	0,006	0,001

Tabela 7.10 - Resultados dos restantes 29 indivíduos (com outliers)

<i>Individuals</i>	<i>Dist</i>	<i>Dim.1</i>	<i>ctr</i>	<i>cos2</i>	<i>Dim.2</i>	<i>ctr</i>	<i>cos2</i>
51	3,06	2,03	0,797	0,44	-0,764	0,46	0,062
52	3,70	-1,52	0,446	0,169	-0,936	0,69	0,064
53	5,11	3,63	2,545	0,505	0,25	0,049	0,002
54	13,39	11,81	26,93	0,778	4,809	18,215	0,129
55	3,24	0,800	0,123	0,061	-1,214	1,162	0,14
56	2,40	1,04	0,208	0,187	1,179	1,095	0,241
57	1,53	-0,861	0,143	0,317	-0,49	0,189	0,103
58	2,59	-2,19	0,925	0,716	0,845	0,562	0,107
59	4,20	0,369	0,026	0,008	1,625	2,08	0,15
60	1,49	-0,056	0,001	0,001	0,323	0,082	0,047
61	3,54	0,014	0,00	0,00	-0,917	0,663	0,067
62	4,80	-3,88	2,91	0,655	0,583	0,267	0,015
63	2,71	-2,45	1,155	0,816	-0,102	0,008	0,001
64	2,46	-2,02	0,786	0,672	-0,085	0,006	0,001
65	1,92	-0,854	0,141	0,198	0,313	0,077	0,027
66	3,15	-2,63	1,334	0,696	0,169	0,023	0,003
67	3,25	-2,91	1,631	0,803	0,176	0,025	0,003
68	2,21	-0,088	0,001	0,002	0,803	0,508	0,133
69	4,76	1,38	0,365	0,084	2,77	6,06	0,340
70	6,43	3,13	1,887	0,236	-2,80	6,18	0,190
71	1,82	1,14	0,249	0,389	0,214	0,036	0,014
72	3,51	-1,28	0,316	0,133	-0,775	0,473	0,049
73	2,03	-1,29	0,319	0,403	0,722	0,411	0,127
74	1,40	-0,454	0,040	0,105	0,500	0,197	0,128
75	3,91	0,137	0,004	0,001	0,638	0,32	0,027
76	2,15	-1,35	0,353	0,398	0,896	0,632	0,175
77	4,43	0,007	0,00	0,00	2,57	5,21	0,337
78	1,78	-0,124	0,003	0,005	0,978	0,753	0,300
79	1,08	-0,567	0,062	0,276	0,218	0,037	0,041

Removido o ponto problemático 54 (fig. 7.13) os mapas factoriais de indivíduos e de variáveis passam a ter o aspecto presente na figura 7.14.

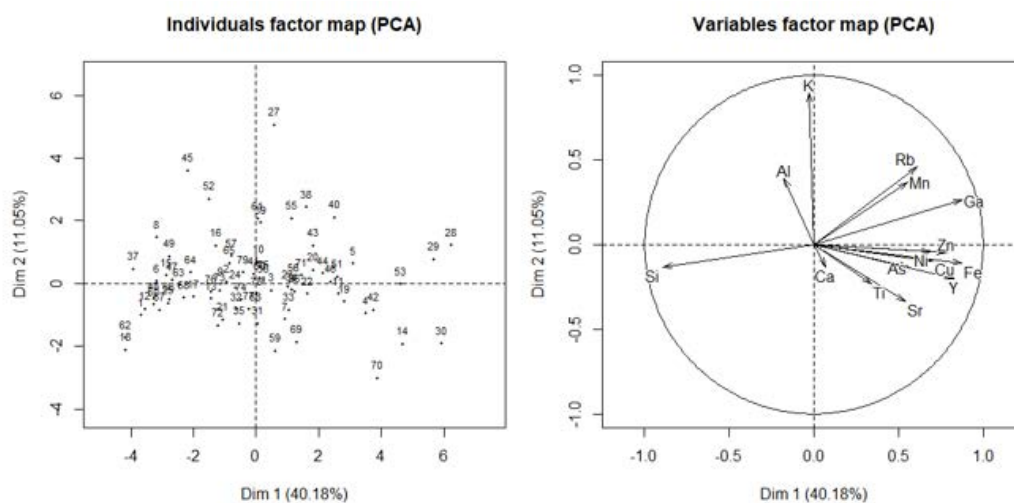


Figura 7.14 - Mapa factorial de indivíduos e mapa factorial (círculo de correlação) de variáveis após a remoção do ponto 54

A figura 7.15 apresenta o gráfico de variáveis (círculos de correlação), ou seja, dos elementos químicos, após a remoção do ponto 54, com a respectiva legenda da contribuição de cada variável. No círculo são visíveis as relações entre as variáveis e entre as dimensões. Encontram-se incluídos os elementos redundantes identificados através da matriz de correlação, no subcapítulo anterior com os resultados da análise bivariada. Assim, verifica-se que os elementos com maior contribuição são o Si, Fe e o Ga e os que menor contribuição têm são, precisamente, os elementos redundantes: Al, Ca e Ti.

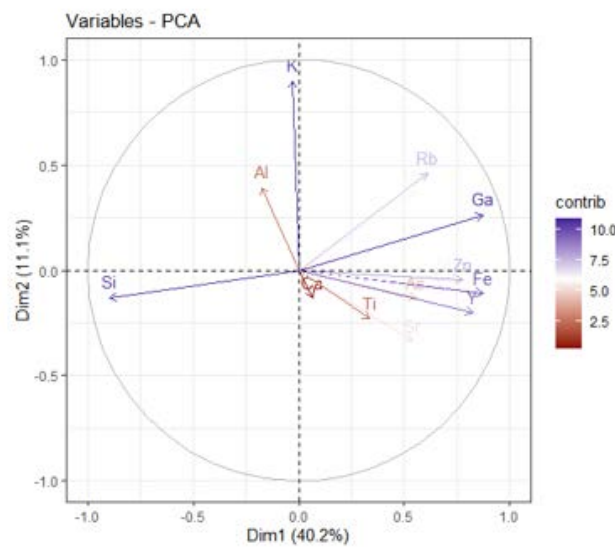


Figura 7.15 – Círculo de correlação com as contribuições das variáveis após remoção do ponto 54

Analizadas individualmente as contribuições, isto é, de elemento para elemento, é possível saber a ordem da contribuição com as correlações entre elementos e relação pode ser observada na figura 7.16, iniciando-se com o Ga, seguido pelo Si, K, Fe, Y e assim sucessivamente.

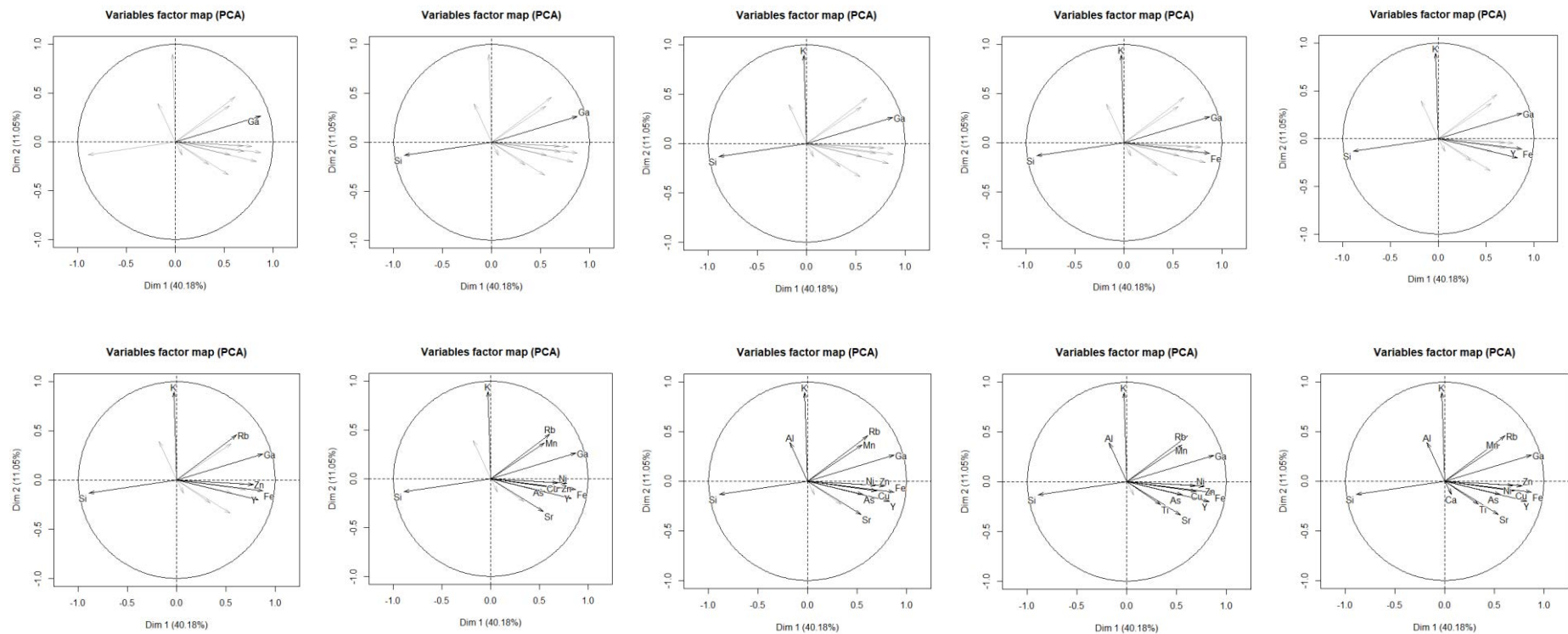


Figura 7.16 – Mapas factoriais das variáveis com a contribuição de cada elemento por ordem

A figura 7.17 apresenta o gráfico da análise por componentes principais dos “indivíduos” (concentrações dos elementos) agrupadas em quatro *clusters* de acordo com a fracção granulométrica.

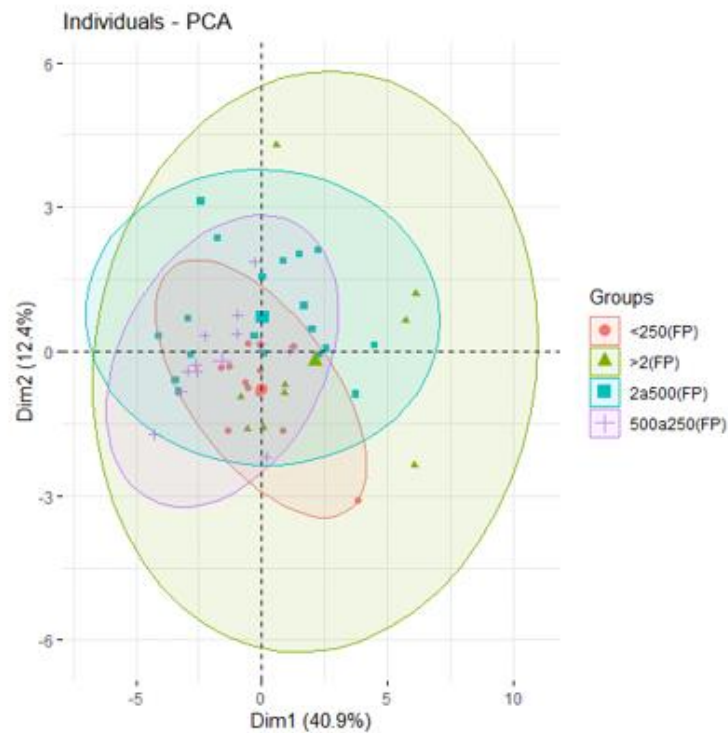


Figura 7.17 – Agrupamento das concentrações dos elementos por fracção granulométrica

Conforme é possível verificar através desta figura, as concentrações correspondentes aos elementos da fracção > 2 mm apresentam maior dispersão entre valores, ao passo que a fracção < 250 μm possui maior uniformidade entre os seus valores. Estes resultados relacionam-se com a composição da matriz: uma matriz heterogénea possui valores de concentração mais distintos (maiores diferenças entre tamanhos dos grãos), ao passo que uma matriz homogénea apresenta valores mais uniformes.

Na figura 7.18 verifica-se que os elementos Ni, Zn, As, Fe, Cu e Y, antes da remoção dos *outliers*, têm maiores contribuições nas classes > 2 mm, com o Si a contribuir mais para as classes 2-500 e 500-250, o Rb, Mn, Ga na classe 2-500, Ti e Sr nas classes > 2 mm e < 250 μm .

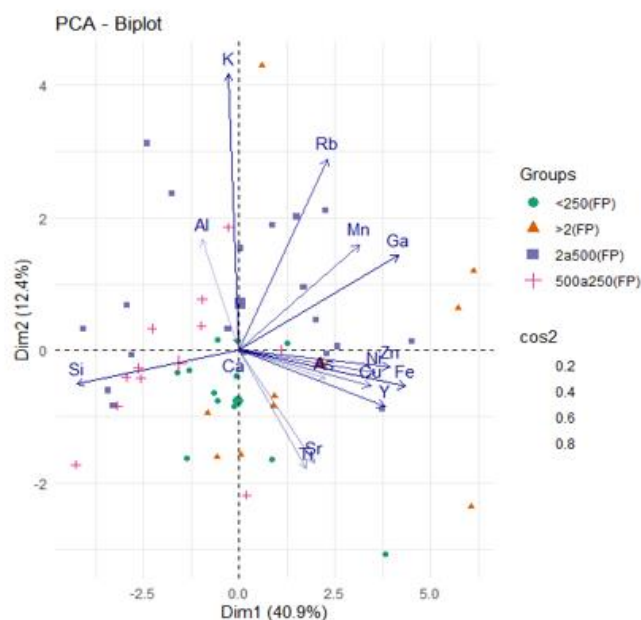


Figura 7.18 – *Biplot* da contribuição das variáveis quantitativas em função da granulometria

Os elementos Rb, Mn e Ga parecem ter maiores contribuições (ou seja, ao nível das suas concentrações) na classe < 2 mm e > 500 μm . Por sua vez, o Ti e o Sr parecem contribuir mais para a classe > 2 mm e o Si para as classes < 500 μm e > 250 μm e < 2 mm e > 500 μm . O Ni, Cu, Zn, Fe e Y parecem ter maior contribuição nas classes > 2 mm e < 2 mm e > 500 μm .

Na figura 7.19 estão presentes as projecções da distribuição das variáveis quantitativas em função das cinco pastilhas SD1 (i.e., SD1-1, SD1-2, SD1-3, SD1-4 e SD1-5) para Dim.1-Dim.2.

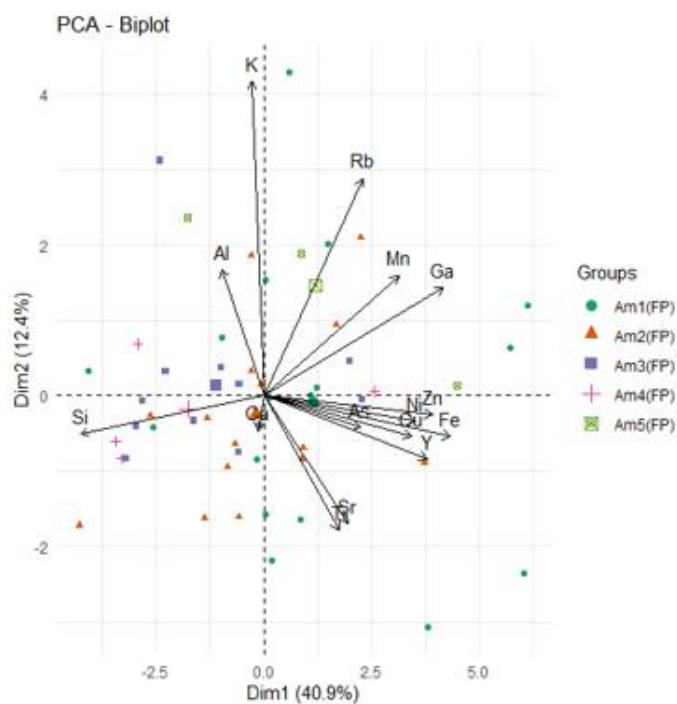


Figura 7.19 - *Biplot* da distribuição de variáveis quantitativas em função das amostras

Estes resultados evidenciam poucas correlações preferenciais entre os elementos químicos detectados por amostra. Ainda assim, constata-se que os elementos Ti e Sr (no 4º quadrante) estão preferencialmente distribuídos pela amostra 2.

- **SD1 FP (sem outliers)**

Após a análise do comportamento das variáveis com a presença dos principais *outliers*, a figura 7.20 apresenta o mapa factorial dos indivíduos após a remoção desses valores anómalos, sendo bem visíveis as diferenças que a remoção desses valores causa no comportamento geral, relativamente aos mapas das figuras 7.13 e 7.14.

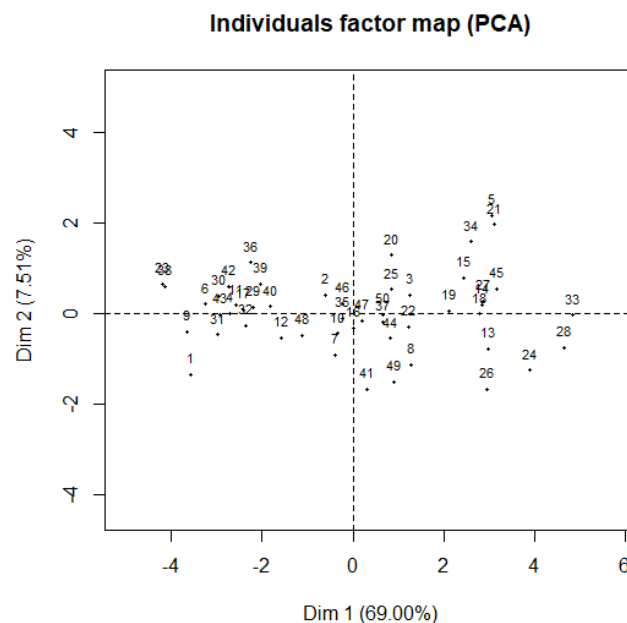


Figura 7.20 – Mapa factorial de indivíduos após a remoção dos *outliers*

A tabela 7.11 apresenta os valores da variância medidos pelo *eigenvalue* e a tabela 7.12 contém os resultados das variáveis para os “indivíduos” do SD1 FP, sem *outliers*. Esta tabela já não contém os elementos que foram identificados como pouco contributivos. À semelhança do caso da tabela do SD1 FP, também aqui foi colocado um excerto da tabela com os *eigenvalues*, tendo originalmente nove dimensões. Apenas se utilizarão, tal como no caso anterior, as Dim.1 e Dim.2, com menor percentagem cumulativa de variância.

Tabela 7.11 - Variância SD1 FP (sem *outliers*)

<i>Eigenvalues</i>	Dim.1	Dim.2	Dim.3	Dim.4	Dim.5	Dim.6	Dim.7
Variance	6,21	0,676	0,64	0,533	0,402	0,255	0,13
% of var.	68,995	7,506	7,109	5,922	4,465	2,832	1,444
Cumulative % of var.	68,995	76,501	83,61	89,532	93,997	96,83	98,273

Tabela 7.12 – Resultados das variáveis (sem outliers)

<i>Individuals</i>	Dist	Dim.1	ctr	cos2	Dim.2	ctr	cos2
1	4,13	-3,57	4,10	0,748	-1,34	5,32	0,105
2	1,08	-0,618	0,123	0,330	0,408	0,494	0,144
3	1,66	1,26	0,515	0,58	0,416	0,512	0,063
4	3,05	-2,73	2,40	0,801	0,002	0,00	0,00
5	4,44	3,05	3,00	0,474	2,17	13,98	0,24
6	3,74	-3,26	3,42	0,761	0,212	0,133	0,003
7	1,36	-0,389	0,049	0,082	-0,905	2,43	0,444
8	2,21	1,29	0,534	0,340	-1,13	3,79	0,262
9	3,77	-3,65	4,29	0,935	-0,395	0,461	0,011
10	0,740	-0,342	0,038	0,214	-0,437	0,565	0,349
11	2,68	-2,59	2,17	0,936	0,183	0,099	0,005
12	1,93	-1,59	0,811	0,675	-0,541	0,867	0,079
13	3,39	2,98	2,86	0,772	-0,783	1,817	0,053
14	3,30	2,85	2,62	0,746	0,203	0,122	0,004
15	2,83	2,45	1,93	0,747	0,791	1,854	0,078
16	0,729	0,026	0,00	0,001	-0,320	0,302	0,192
17	2,50	-2,42	1,89	0,936	0,093	0,026	0,001
18	2,92	2,80	2,53	0,920	-0,008	0,00	0,00
19	2,65	2,12	1,45	0,643	0,06	0,011	0,001
20	2,14	0,841	0,228	0,154	1,29	4,94	0,363
21	4,26	3,11	3,11	0,532	1,97	11,46	0,213
22	1,76	1,22	0,479	0,481	-0,291	0,250	0,027
23	4,44	-4,19	5,66	0,892	0,649	1,25	0,021
24	5,15	3,91	4,91	0,575	-1,25	4,63	0,059
25	2,41	0,841	0,228	0,122	0,537	0,855	0,050
26	3,76	2,95	2,80	0,614	-1,67	8,23	0,196
27	4,36	2,89	2,68	0,438	0,282	0,235	0,004
28	4,92	4,67	7,03	0,902	-0,749	1,661	0,023
29	2,50	-2,21	1,57	0,782	0,136	0,055	0,003
30	3,02	-2,95	2,81	0,954	0,379	0,426	0,016
31	3,25	-2,99	2,87	0,845	-0,467	0,645	0,021
32	2,70	-2,36	1,79	0,765	-0,269	0,215	0,010
33	5,10	4,85	7,59	0,907	-0,037	0,004	0,00
34	3,27	2,61	2,19	0,637	1,58	7,41	0,234
35	1,07	-0,243	0,019	0,052	-0,108	0,034	0,010
36	2,71	-2,26	1,645	0,698	1,12	3,73	0,172
37	1,62	0,66	0,140	0,166	-0,182	0,098	0,013
38	4,33	-4,16	5,57	0,924	0,600	1,066	0,019
39	2,31	-2,04	1,34	0,779	0,659	1,29	0,082
40	1,89	-1,84	1,09	0,942	0,157	0,073	0,007
41	2,18	0,313	0,032	0,021	-1,67	8,28	0,586
42	2,84	-2,75	2,44	0,936	0,605	1,08	0,045
43	3,08	-2,94	2,78	0,908	-0,018	0,001	0,00
44	2,97	0,812	0,212	0,075	-0,543	0,873	0,033
45	3,36	3,16	3,23	0,885	0,539	0,861	0,026
46	1,42	-0,243	0,019	0,029	0,221	0,145	0,024
47	1,11	0,213	0,015	0,037	-0,159	0,075	0,02
48	2,00	-1,12	0,405	0,314	-0,479	0,679	0,057
49	2,45	0,913	0,269	0,139	-1,50	6,68	0,375
50	1,19	0,655	0,138	0,305	-0,016	0,001	0,00

A figura 7.21 apresenta o círculo de correlação com a contribuição das variáveis (elementos químicos) do conjunto SD1 analisado com o filtro AlTiCu. Removida a amostra 54, as melhores correlações positivas e negativas detetadas entre Si, Ga, Fe, Y mantêm-se e são as que contribuem para a explicação do eixo 1 (Dim.1).

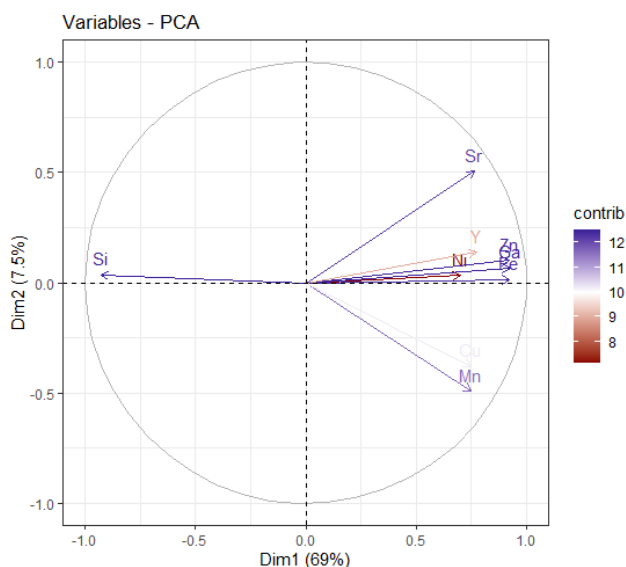


Figura 7.21 - Círculo de correlação com as contribuições das variáveis (sem outliers)

Os elementos com maior contribuição são o Si, Zn, Ga, Sr e Fe e o elemento com menor contribuição é o Ni. A ordem das contribuições das variáveis pode ser consultada na figura 7.22.

De acordo com estes mapas, o Si é o elemento com maior contribuição, seguido pelo Ga, Zn, Fe, Sr, Mn e Cu.

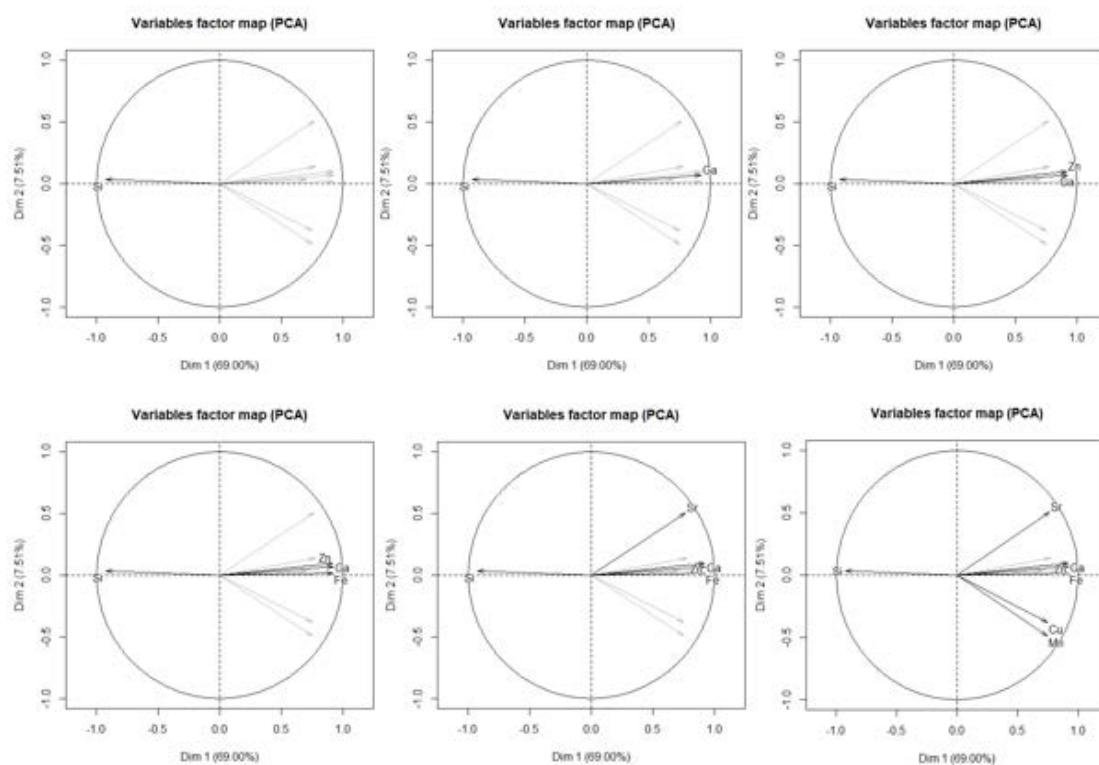


Figura 7.22 - Mapas factoriais de variáveis com as principais contribuições por ordem (sem outliers)

Segue-se agora a análise dos “indivíduos” (valores das concentrações) por grupos (*clusters*) presentes na figura 7.23. O diagrama à esquerda mostra o agrupamento de concentrações por fracção granulométrica, formando-se quatro *clusters* a englobar valores de concentrações semelhantes. O diagrama à direita corresponde aos *clusters* das cinco pastilhas SD1. As relações não são muito imediatas nestas representações, particularmente no caso dos agrupamentos por amostra/pastilha.

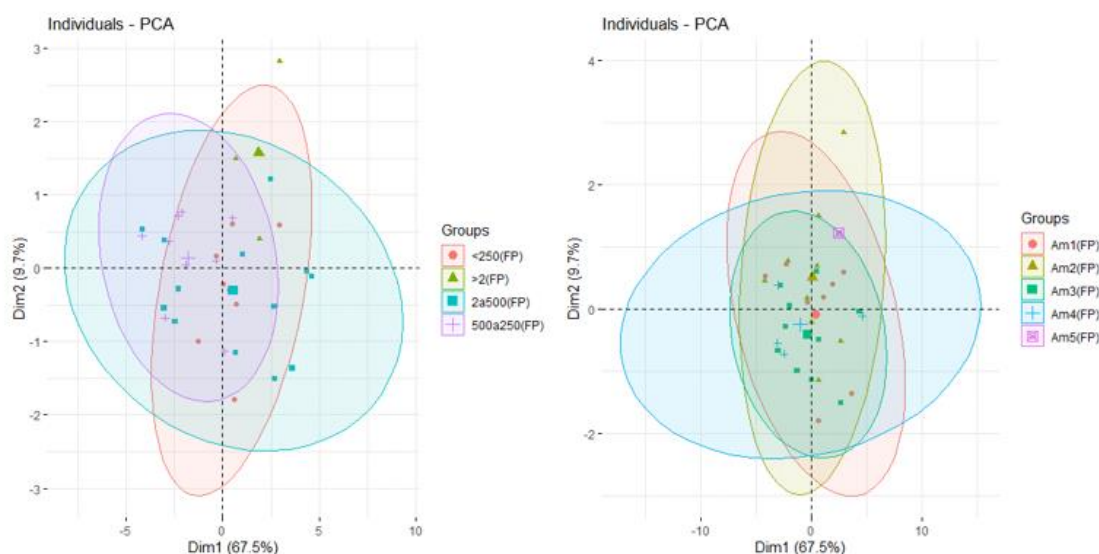


Figura 7.23 – Cluster por grupos granulométricos e por grupos de amostras analisadas com o filtro AITiCu (“FP”), sem outliers

Com a remoção dos valores anómalos, a fracção > 2 mm não apresenta um agrupamento, ficando completamente restrita ao 1º quadrante do gráfico. O mesmo ocorre para o caso da pastilha SD1-5 (“Am5”). A fracção 2ª500 (< 2 mm e > 500 µm) passa a apresentar maior dispersão em termos dos valores das concentrações.

Nos *biplots* gerados para cada classe (TQ, TM e granulometrias) do conjunto SD1 (FP) presentes na figura 7.24, verifica-se que, embora haja uma distribuição ligeira entre as classes < 2 mm e > 500 µm relativamente aos elementos Si e Fe, Ga, Zn, Cu, Mn, Y, Ni e Sr com tendência para granulometrias mais grosseiras, as mais abrangentes parecem encontrar-se nas classes finas. Quanto ao TQ e TM, há uma tendência de maior predominância de Si no TQ e de metais pesados no TM. Neste último caso, esta tendência poderá estar relacionada com a uniformização da matriz causada pela moagem da amostra.

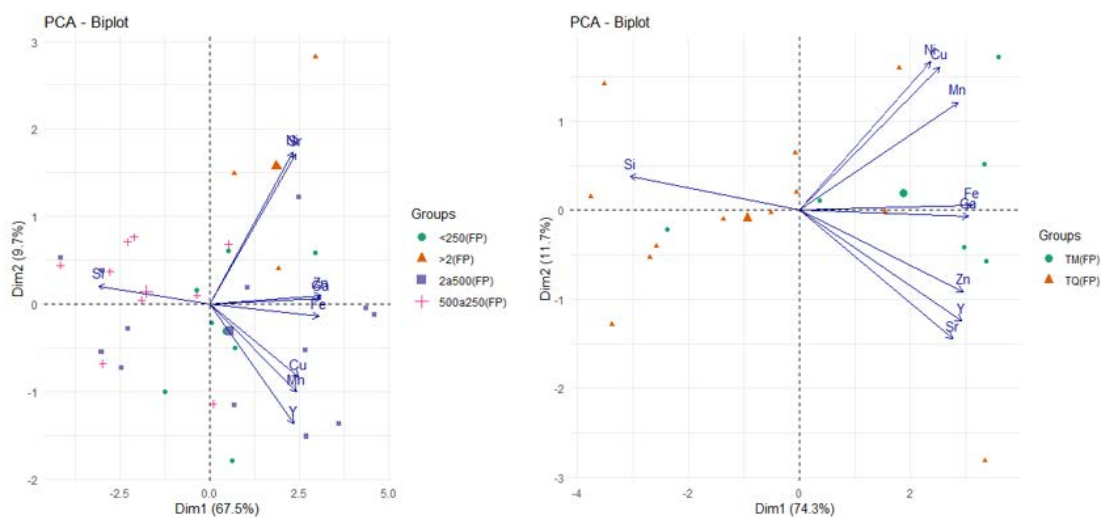


Figura 7.24 – *Biplots* das concentrações dos elementos por classes (TQ, TM e granulometrias) para o conjunto SD1 (sem *outliers*)

A figura 7.25 mostra os *biplots* para as concentrações dos elementos classificadas por grupos de amostras/pastilhas (“Am1” a “Am5”). Neste caso, parece não existir uma tendência quanto às concentrações dos elementos por amostra, encontrando-se os valores, em geral, muito dispersos. Ao contrário das fracções granulométricas, os grupos de pastilhas parecem não ter qualquer influência na distribuição das concentrações dos elementos.

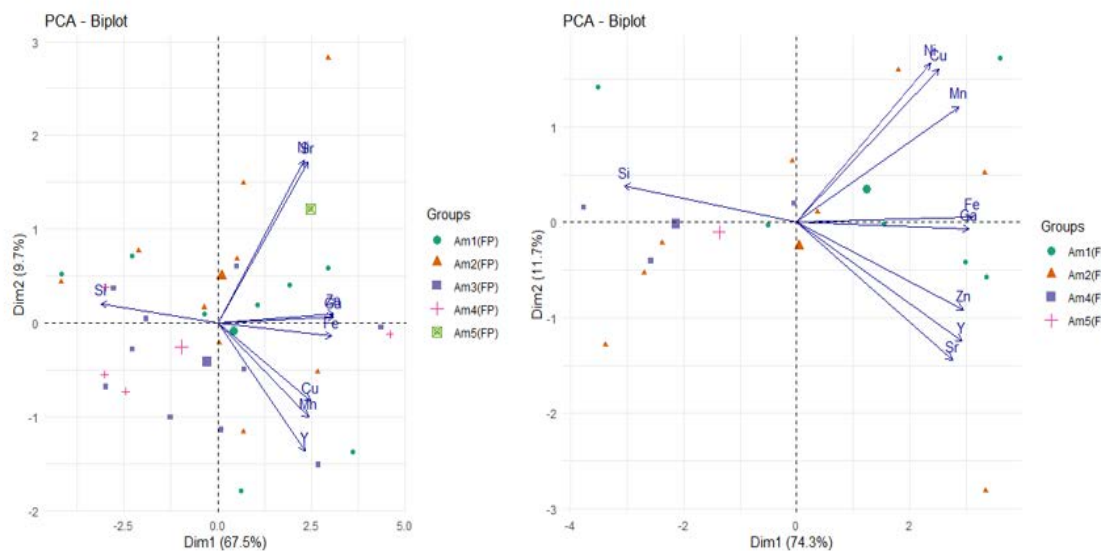


Figura 7.25 – *Biplots* por grupos de amostras (sem *outliers*)

- **SD3 FP**

No caso da categoria FP (AlTiCu) do conjunto de amostras SD3, ao projectar o gráfico de componentes principais das variáveis correspondentes à categoria SD3 FP (AlTiCu), com e sem *outliers*, é evidente a falta de correlação entre elementos (fig. 7.26). Por esta razão, não foram elaboradas mais representações para a SD3.

Ao contrário das amostras de solo SD1, as amostras de sedimentos parecem não apresentar qualquer correlação, com excepção do Si e do Fe, conforme identificado através da matriz de correlação no subcapítulo dedicado à análise bivariada.

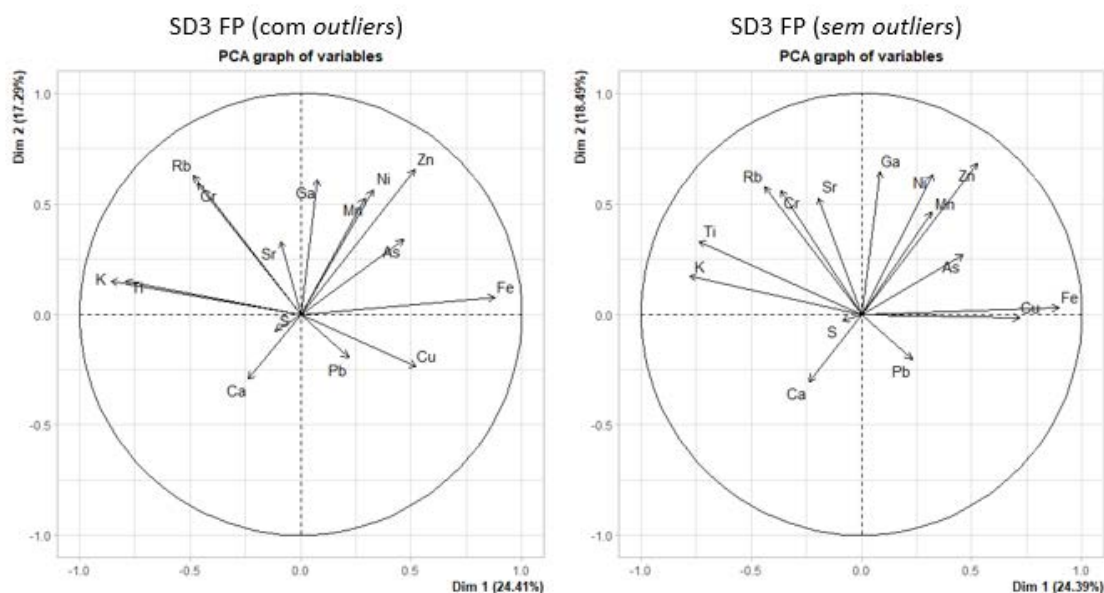


Figura 7.26 - Gráfico de componentes principais das variáveis para SD3 FP (com e sem outliers)

Esta falta de correlação ou presença de correlações fracas pode estar relacionado com o facto destas amostras serem constituídas por sedimentos, grãos individuais que não se encontram agregados por nenhuma matriz.

7.1.4. Análise de Variância (ANOVA)

Tendo em consideração os resultados da análise univariada, aplicaram-se os testes de análise de variância de acordo com os padrões de normalidade e não normalidade detectados

para as diferentes séries de dados. As variáveis quantitativas consideradas foram os elementos químicos tendo-se agrupado estas variáveis de acordo com a variável categórica “Tipo de Amostra” sendo que os diferentes tipos (ou classes) se referem às diferentes classes granulométricas (>2 mm, < 2 mm e > 500 µm, < 500 µm e > 250 µm e < 250 µm) distribuídas pelas amostras do tipo TQ e TM. A análise de variabilidade foi assim realizada comparando-se as seguintes seis classes: TQ, TM, >2, 2_500, 500_250 e < 250.

O objectivo desta análise foi, assim, o de verificar até que ponto existem diferenças, por elemento químico, entre amostras do tipo TQ e TM e amostras de granulometrias distintas. Para tal, aplicou-se o teste ANOVA para as séries com distribuição normal respeitantes aos elementos químicos Al, Si, K, Ni, Ga, Rb, Sr e Y da SD1 (tabela 7.13) e aos elementos Al, Si, K e Ga da SD3 (tabela 7.14) e o teste de Kruskal-Wallis para as séries com distribuição não normal respeitantes aos elementos químicos Ca, Ti, Mn Fe, Cu, Zn e As da SD1 (tabela 7.15) e aos elementos S, Ti, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr e Pb da SD3 (tabela 7.16).

Tabela 7.13 - Resultados ANOVA para SD1

	Al	Si	K	Ni	Ga	Rb	Sr	Y
F value	0,776	7,86	4,19	4,55	2,53	6,71	2,85	2,93
Pr(>F)	0,569	1,44x10 ⁻⁶	0,001	0,001	0,036	1,22x10 ⁻⁵	0,018	0,018

Pr(F) representa o valor p (*p-value*) para a estatística F (que segue a lei da função de Fisher-Snedecor). Com excepção do Al, todos os *p-values* são iguais ou inferiores ao nível de significância. Quando *p-value* é inferior ao nível de significância, então rejeita-se a hipótese nula (H_0), ou seja, nem todas as médias são iguais entre grupos (fracções). O Si é o elemento que maior valor F apresenta, seguido pelo Rb. Estes valores elevados são uma evidência contra a hipótese nula, visto que indica a existência de uma diferença maior entre grupos do que dentro de cada grupo. De facto, estes elementos apresentam os *p-values*, Pr(>F), mais baixos. Desta forma, é possível afirmar que existe variabilidade entre grupos para os elementos Si, K, Ni, Ga, Rb, Sr e Y. Ou seja, as concentrações destes elementos podem variar de acordo com a granulometria e/ou o facto de a amostra ter ou não sido moída.

A tabela 7.14 contém os resultados do teste não paramétrico (para distribuições não normais) de Kruskal-Wallis. Neste caso, os elementos Ti, Cu e Zn possuem *p-values* > 0,05, pelo que se fica a saber que não existem diferenças significativas em termos médios entre grupos (fracções) para estes elementos, ao contrário do que se verifica com as concentrações do Ca, Mn, Fe e As.

Tabela 7.14 - Resultados do teste de Kruskal-Wallis para SD1

	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As
p-value	0,0002	0,619	0,0008	0,0005	0,102	0,109	0,0003

No caso do conjunto SD3 sem *outliers*, os resultados da ANOVA podem ser consultados na tabela 7.15 e os do teste de Kruskal-Wallis na tabela 7.16.

Tabela 7.15 - Resultados ANOVA para SD3

	Al	Si	K	Ga
F value	1,68	2,17	0,799	1,06
Pr(>F)	0,171	0,079	0,529	0,387

Para estes elementos, o p-value é superior a 0,05 pelo que não se rejeita a hipótese nula (H_0), o que significa que as médias entre estes grupos das fracções são iguais para o Al, Si, K e Ga.

Tabela 7.16 - Resultados do teste de Kruskal-Wallis para SD3

	S	Ti	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
p-value	0,057	0,229	0,362	0,223	0,579	0,591	0,767	0,454	0,212	0,00035

Excepto as concentrações do Pb, todos os outros elementos não possuem grandes diferenças em termos de médias entre grupos (fracções).

Para identificar as diferenças entre as variáveis categóricas é necessário aplicar um teste *pos hoc*, como o teste de Tukey HSD (*Honestly Significant Difference*). As figuras 7.27 a 7.29 contêm os resultados das diferenças entre médias para intervalos de confiança de 95%, que reflectem níveis de significância de 0,05 (5%), entre todos os grupos da SD1, para os elementos Al, Si, K, Ni, Ga, Rb e Sr.

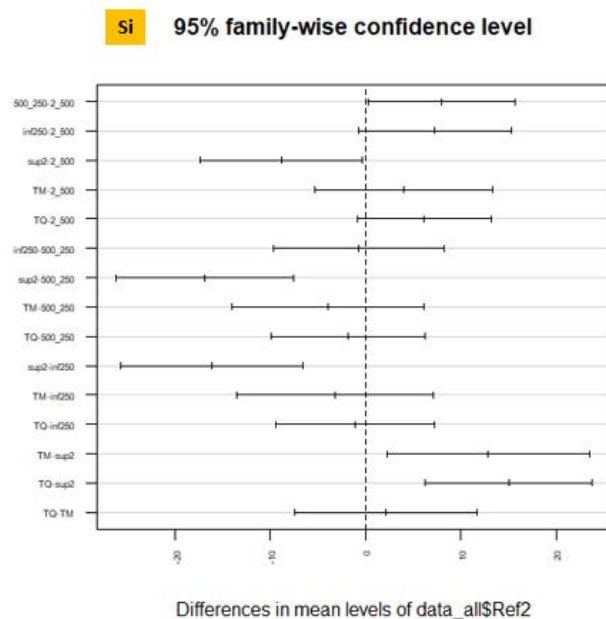
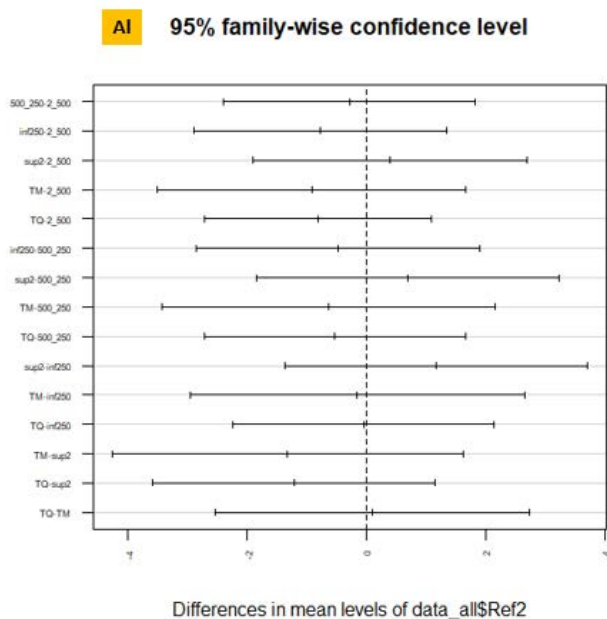


Figura 7.27 - Diferenças entre médias por categorias, das concentrações do Al e Si

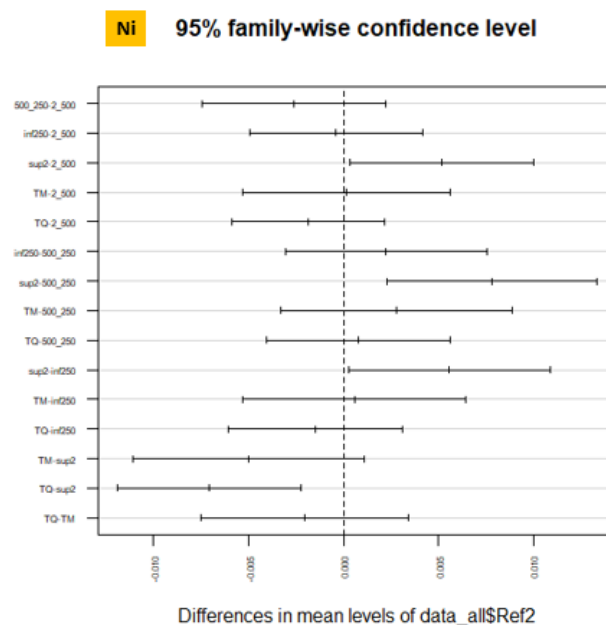
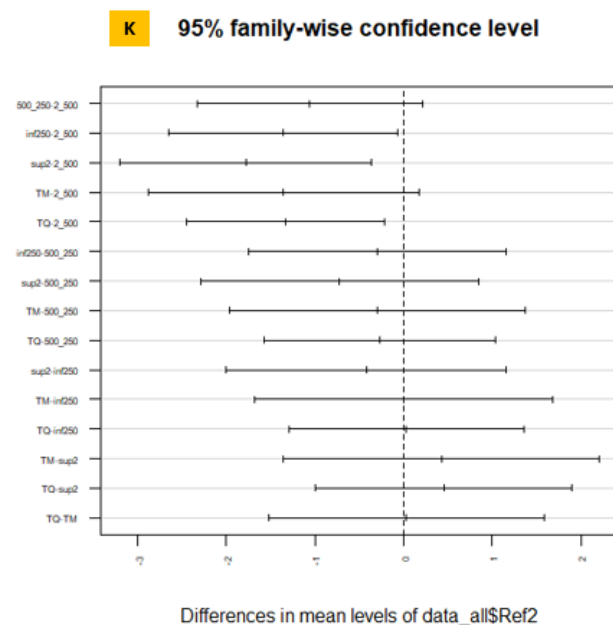


Figura 7.28 - Diferenças entre médias por categorias, das concentrações do K e Ni

Assim, para o Al verifica-se que os grupos “500_250-2_500”; “sup2-2_500”; “inf250-500_250”; “TM-inf250”; “TQ-inf250” e “TQ-TM” não possuem diferenças significativas a nível de médias das concentrações, entre si. Para o Si, a menor diferença é evidenciada pelos grupos “inf250-500_250” e “TQ-inf250”, com as maiores diferenças a residir nos grupos “sup2-500_250” e “sup2_inf250”. Para o K as menores diferenças entre as médias verificam-se nos grupos “inf250-500_250”; “TM-500_250”; “TQ-500_250”; “sup2-inf250”; “TM-inf250”; “TQ-inf250” e “TQ-TM”.

No caso das médias das concentrações do Ni, as menores diferenças encontram-se nos grupos de granulometrias finas (“inf250-2_500”; “TM-2_500”; “TQ-500_250” e “TM-inf250”), com a maior diferença a registar-se nos grupos “sup2-2_500”; “sup2-500_250”; “sup2-inf250”; “TM-sup2”; “TQ-sup2” e “TQ-TM”. Para o Ga, as menores diferenças verificam-se entre os grupos de granulometria fina a média, com excepção do grupo “TQ-inf250”, com as maiores diferenças quase sempre a residir nos grupos de granulometria mais grosseira. No Rb, as menores diferenças entre as médias das concentrações podem ser encontradas entre os grupos “TM-500_250” e “TQ-inf250” e as maiores entre os grupos “inf250-2_500”; “sup2-2_500”; “TQ-2_500” e “TM-sup2”.

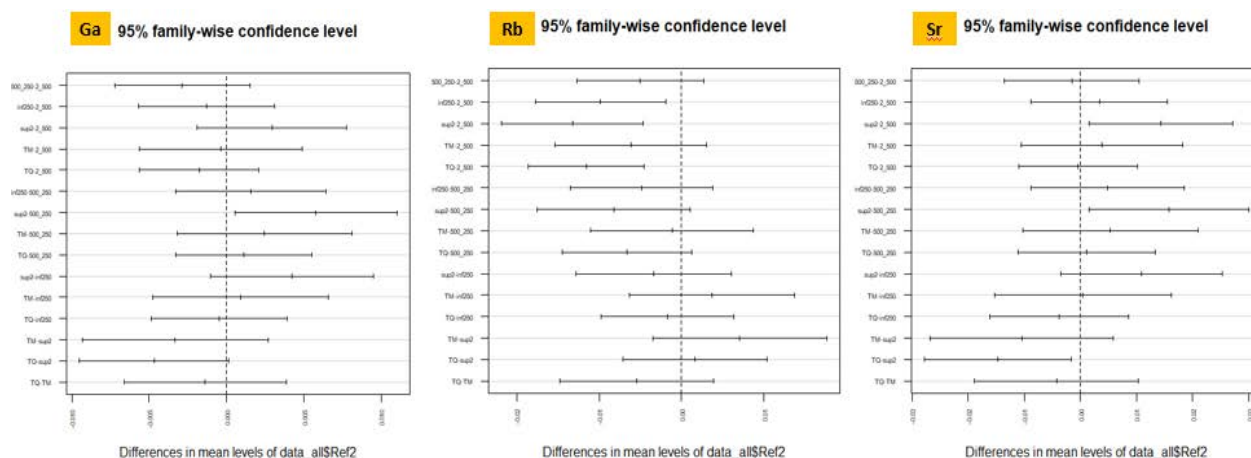


Figura 7.29 - Diferenças entre médias por categorias, das concentrações do Ga, Rb e Sr

Quanto ao Sr, as menores diferenças são detectadas entre os grupos “TQ-2_500” e “TM-inf250”. As maiores diferenças encontram-se entre as médias dos grupos “sup2-2_500”; “sup2-500_250”; “sup2-inf250” e “TM-sup2”. Por último, para o Y, as menores diferenças encontram-

se entre os grupos “TM-2_500” e “TM-inf250”, com as maiores diferenças a serem registadas entre as médias dos grupos “sup2-500_250” e “TQ-sup2”.

As menores diferenças entre as médias das concentrações residem nas granulometrias mais finas e as maiores nos grupos em que se comparam granulometrias finas com as mais grosseiras. No entanto, há excepções, que parecem estar associadas com os elementos que possuem concentrações mais baixas.

Conforme é possível verificar através das análises anteriores, existe uma grande variabilidade entre resultados. No caso das amostras SD3, este facto poderá estar relacionado com a natureza sedimentar das amostras. As amostras SD1 e SD3 possuem *backgrounds* distintos, até porque estão sujeitas a factores de deposição e erosivos diferentes.

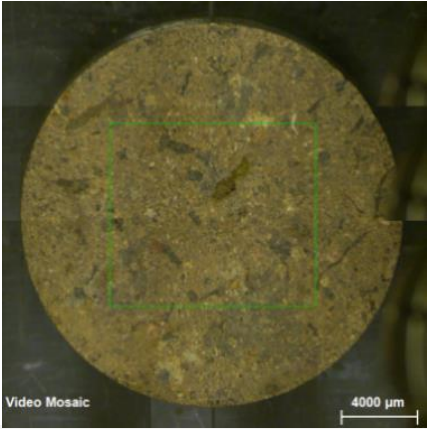
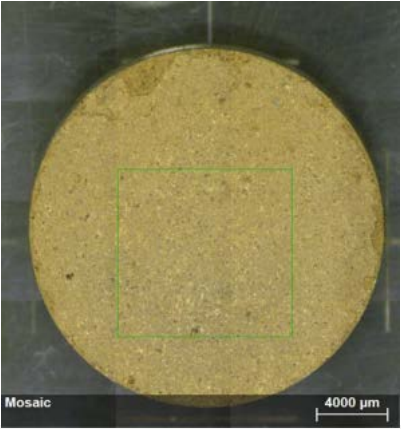
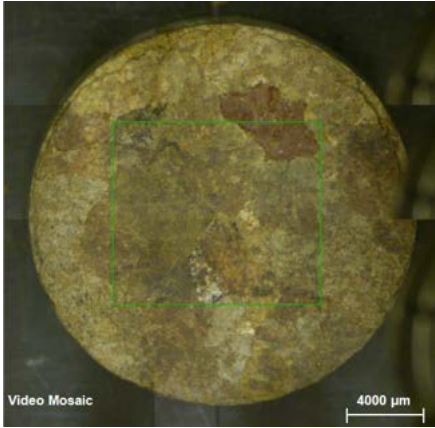
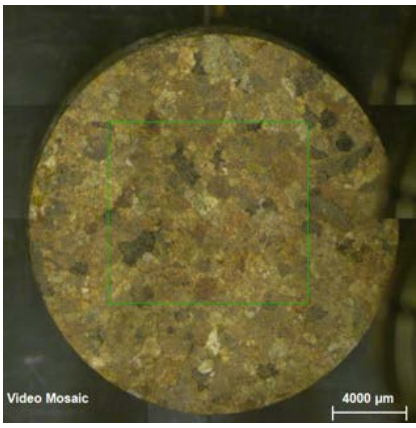
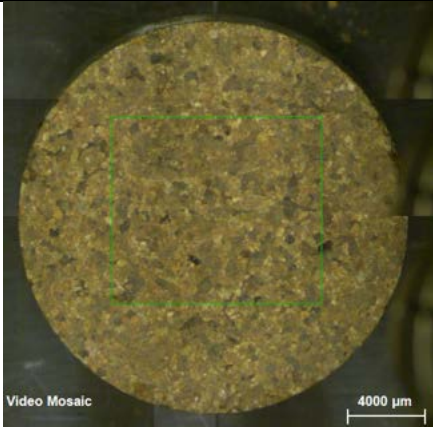
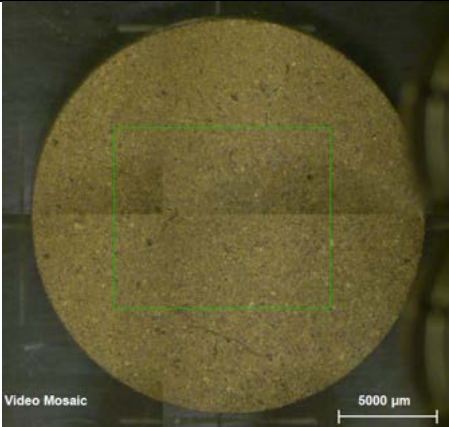
As amostras SD1 são solos, recolhidos superficialmente em locais de vegetação não muito densa, sujeitos às acções das intempéries como a chuva. O seu contexto é completamente distinto das amostras SD3, que são sedimentos depositados no fundo do vale da ribeira de São Domingos, cobertos por uma camada margosa. Na altura da recolha, este vale encontrava-se completamente seco, com as margas a evidenciar múltiplas fracturas causadas pela sua desidratação quando expostas à luz solar, pelo que era facilmente removida do topo dos sedimentos, em porções lascadas.

7.2. Análise dos resultados dos mapeamentos

Os mapeamentos que se seguem foram realizados para o conjunto de amostras SD1 e possibilitam a comparação entre a distribuição espacial dos elementos pelas várias fracções e por TQ e TM. A tabela 7.17 apresenta a referência das amostras que foram mapeadas, juntamente com as respectivas imagens com a área de mapeamento delimitada pelo quadrado a verde.

Embora o Tal Qual (TQ) e o TM (Tudo Moído) não sejam fracções propriamente ditas, estas permitem um panorama geral da distribuição dos elementos sob a sua ocorrência “natural” (TQ) e no caso de moagem em pó fino (TM). É de se referir que, na generalidade dos casos, a fracção < 250 µm apresenta, na verdade, um aspecto muito semelhante ao TM.

Tabela 7.17 - Imagens e referência das amostras mapeadas

	
SD1-2 TQ	SD1-1 TM
	
SD1-1 ≥ 2 mm	SD1-3 < 2 mm e ≥ 500 μm
	
SD1-3 < 500 μm e ≥ 250 μm	SD1-2 < 250 μm

As imagens originais resultantes dos mapeamentos podem ser consultadas na totalidade no Anexo VI e as projecções RGB com as respectivas *K-means* que fazem parte do tratamento dos mapeamentos por pixéis do tipo RGB, podem ser consultadas no Anexo VII.

- **Mapeamento do Si**

Após o processamento das imagens através da análise por pixéis descrita no capítulo 6, foram obtidas as tabelas das percentagens de ocorrência em área, para cada elemento químico. Porém há um aspecto de representatividade a considerar: as percentagens obtidas das imagens não correspondem à amostra, ou seja, à pastilha, mas sim à fracção limitada à área da imagem obtida com o mapeamento. Deste modo, os resultados presentes na tabela 7.18 devem ser interpretados da seguinte forma: por exemplo, para o método esférico (“Sph”) correspondente à fracção > 2 mm, 17,5% da fracção corresponde à percentagem das quantidades mínimas prováveis das concentrações do elemento Si. O mesmo se sucede com os métodos rectilíneos (“Rect”) e de duas cores (“Two Col.”), em que as percentagens mínimas de ocorrência das concentrações do elemento Si na fracção > 2 mm são de 14,9% e 19,1%, respectivamente. A partir do método de três cores (“Three Col.1” a “Three Col.3”) passam a estar presentes as percentagens de ocorrência máximas prováveis de Si.

Tabela 7.18 - Percentagens de ocorrência em área, do Si

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	28,50 %	44,07 %	17,53 %	28,53 %	25,51 %	30,82 %
Rect	24,29 %	38,98 %	14,89 %	21,52 %	21,52 %	26,13 %
Two Col.	29,84 %	44,65 %	19,08 %	29,87 %	27,24 %	32,16 %
Three Col.1	38,33 %	55,18 %	24,63 %	38,04 %	35,18 %	41,83 %
Three Col.2	38,68 %	54,28 %	24,50 %	37,52 %	34,73 %	41,62 %
Three Col.3	37,80 %	55,55 %	24,92 %	38,42 %	35,57 %	42,22 %

Um dos factores comuns entre todas as pastilhas analisadas é a grande semelhança entre as matrizes do TM e da fracção < 250 µm, ambas possuindo texturas do mesmo tipo, visto que são constituídas por grãos menores.

As figuras 7.30 e 7.31 representam o mapeamento do Si na fracção > 2 mm, antes e após a aplicação dos métodos, estando estes devidamente identificados junto das percentagens que geraram. Verifica-se que a ocorrência de Si nesta fracção se encontra bem aglomerada no

grão que é visível no canto superior direito da imagem, indicando a sua natureza silicatada. Tratar-se-á, muito provavelmente, de um grão de quartzo. É nesta fase que se revela importante complementar este método com a análise à lupa binocular, por forma a estudar as fases mineralógicas presentes nas diferentes fracções.

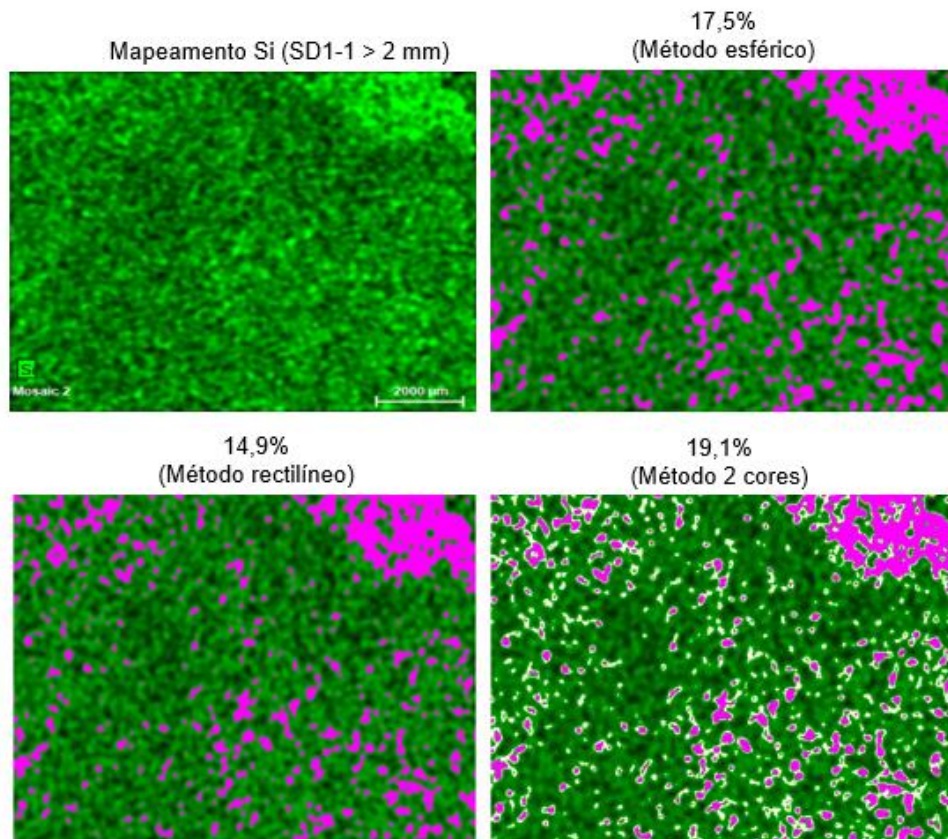


Figura 7.30 - Percentagens mínimas prováveis de ocorrência de Si na fracção > 2 mm. Escala: 2000 µm (presente na primeira imagem)

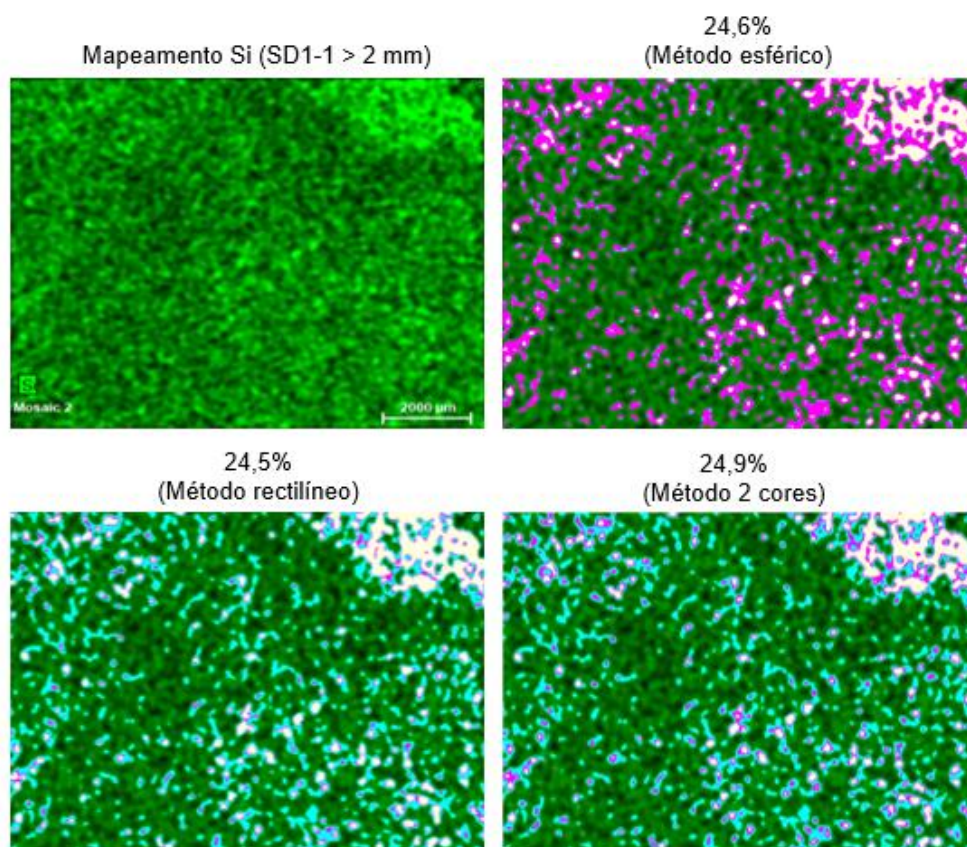


Figura 7.31 - Percentagens máximas prováveis de ocorrência de Si na fracção > 2 mm. Escala: 2000 µm (presente na primeira imagem)

As figuras 7.32 a 7.36 apresentam as imagens geradas através código RGB e da aplicação dos métodos esférico, rectilíneo, duas cores e três cores, este último com três raios de busca: 3 cores-1 ("Three Col.1"), 3 cores-2 ("Three Col.2") e 3 cores-3 ("Three Col.3"), mostrando as percentagens máximas e mínimas prováveis de ocorrência de Si pelas diferentes fracções.

Estas imagens devem ser interpretadas da seguinte forma: a imagem original do mapeamento do Si encontra-se à esquerda, com as três imagens das ocorrências mínimas de Si no topo e as três imagens das ocorrências máximas de Si na base. Apenas a imagem da esquerda contém a escala, visto que esta, em conjunto com o símbolo químico e as numerações dos mosaicos ("Mosaic 1") tiveram de ser cortadas para evitar a sua influência na caracterização por pixéis da imagem, visto que influenciaram as cores dos pixéis de interesse para a determinação da ocorrência dos elementos. Alerta-se também para o facto das imagens

correspondentes à fracção > 2 mm já se encontrarem nas figuras 7.30 e 7.31, com o propósito de demonstrar os métodos associados às percentagens que geram.

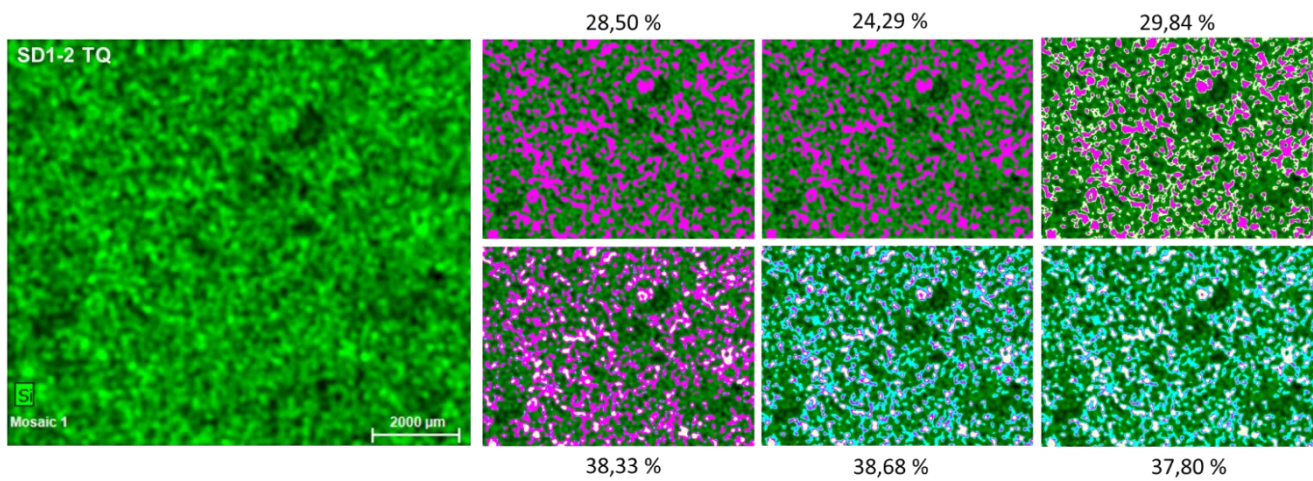


Figura 7.32 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Si em área no TQ

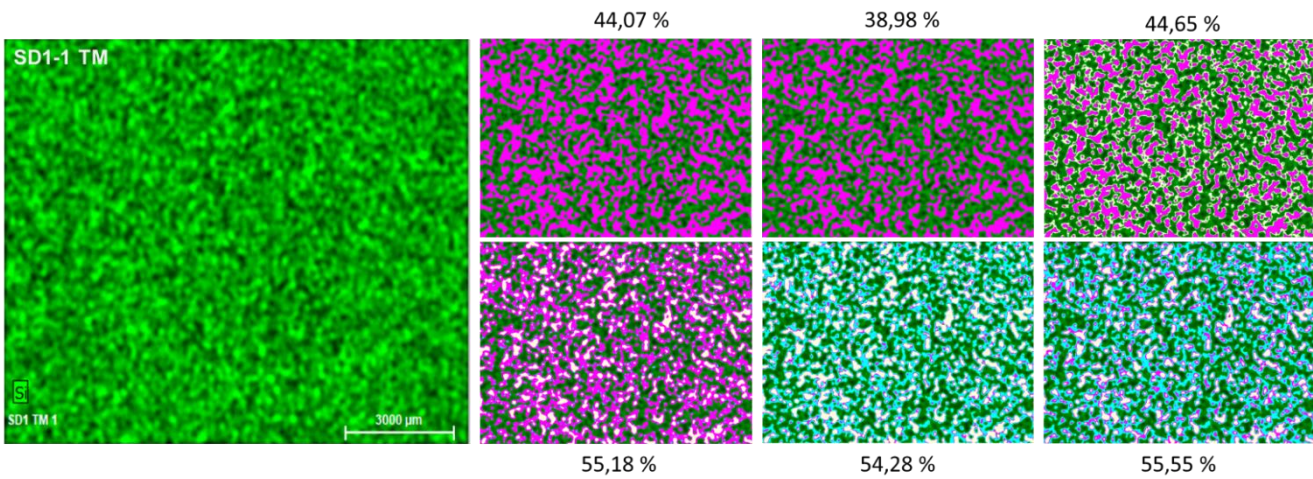


Figura 7.33 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Si em área na fracção TM

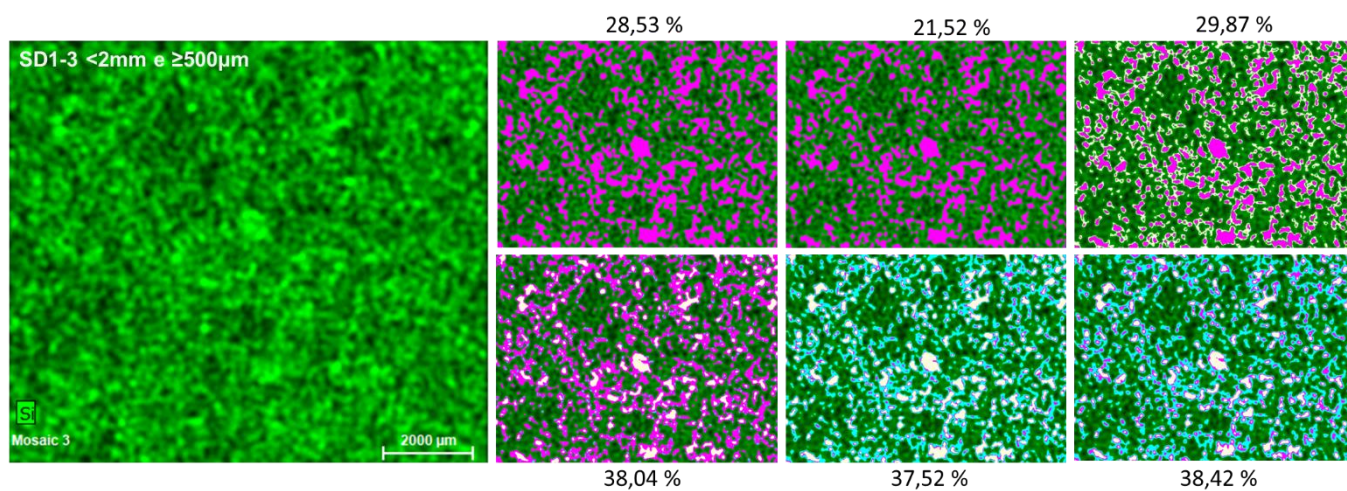


Figura 7.35 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Si em área na fracção < 2 mm e ≥ 500 μm

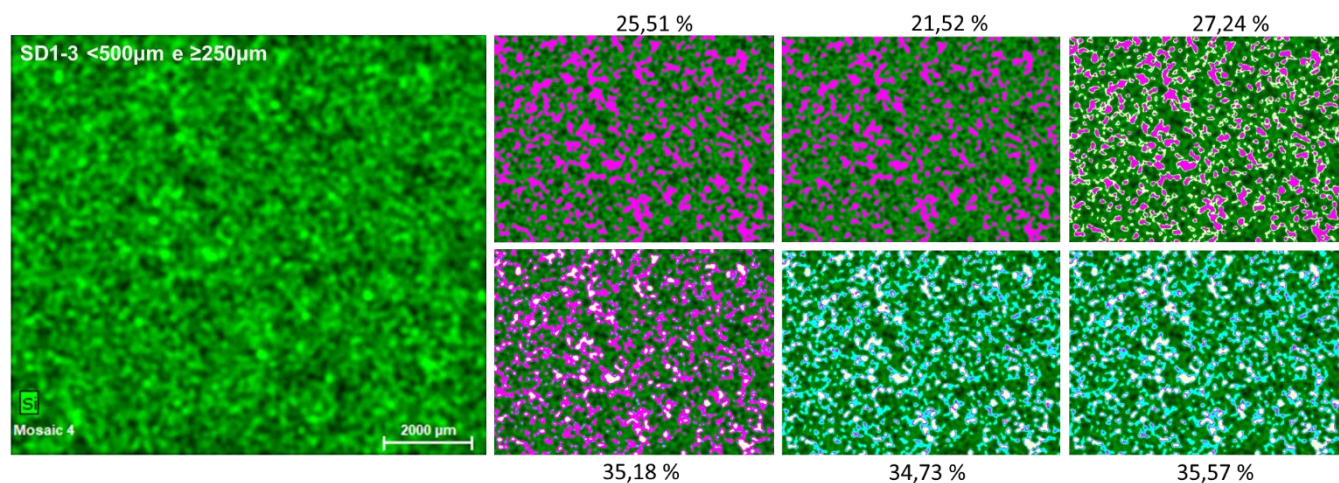


Figura 7.34 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Si em área na fracção < 500 μm e ≥ 250 μm

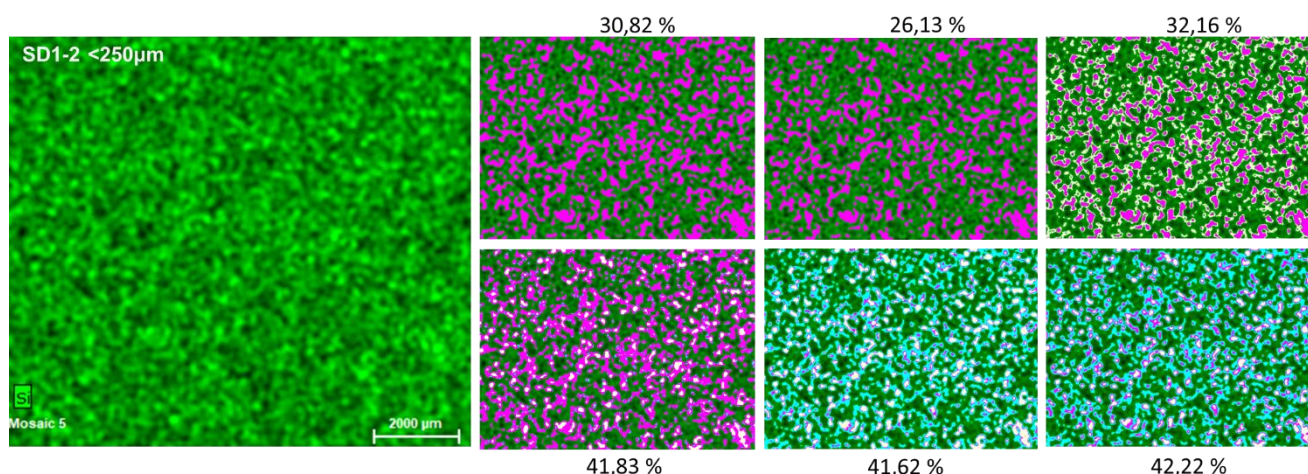


Figura 7.36 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Si em área na fracção < 250 μm

É no TM que se concentram as percentagens de ocorrência mínima e máxima mais elevadas, seguidas das percentagens na fracção < 250 μm . Tal facto evidencia-se, portanto, em matrizes mais homogêneas. A fracção > 2 mm apresenta as menores percentagens de ocorrência mínima e máxima de Si em área. O TQ apresenta percentagens muito semelhantes às da fracção < 2 mm e > 500 μm , indicando que esta fracção é a mais aproximada da textura tal qual como foi recolhida a amostra.

- **Mapeamento do Mn**

A tabela 7.19 indica que com o método esférico (“Sph”) a fracção < 250 μm apresenta a maior percentagem mínima de ocorrência em Mn, com 3,0%. A maior percentagem máxima de ocorrência é apresentada pelo TM, aplicando o método das 3 cores-2 (“Three Col.2”). Em geral, as percentagens mínimas e máximas de ocorrência possuem valores baixos, não ultrapassando 22% nos valores máximos. O Mn tem, portanto, percentagens de ocorrência muito baixas por fracção.

Tabela 7.19 - Percentagens de ocorrência em área, do Mn

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	1,73 %	2,37 %	0,89 %	2,44 %	1,73 %	2,98 %
Rect	1,92 %	3,31 %	1,00 %	2,83 %	1,93 %	1,93 %
Two Col.	2,60 %	12,73 %	1,47%	4,12 %	2,68 %	9,28 %
Three Col.1	2,82 %	19,79 %	1,66 %	4,60 %	2,97 %	13,47 %
Three Col.2	3,04 %	21,40 %	1,84 %	5,00 %	3,20 %	14,73 %
Three Col.3	3,09 %	21,52 %	1,86 %	5,07 %	3,25 %	14,83 %

O TM e a fracção < 250 µm apresentam maiores percentagens de ocorrência em área, do Mn. A fracção > 2 mm tem as menores percentagens. Tal ocorrência poderá estar associada ao próprio comportamento do Mn, i.e., a sua mobilidade no solo.

As percentagens de ocorrência em área do Mn tendem a aglomerar-se em determinados grãos, como é bem visível pelas imagens do TQ e das fracções na figura 7.37. Mesmo nas matrizes mais finas, como são o caso do TM e da fracção < 250 µm, é possível distinguir esta tendência em diversos grãos.

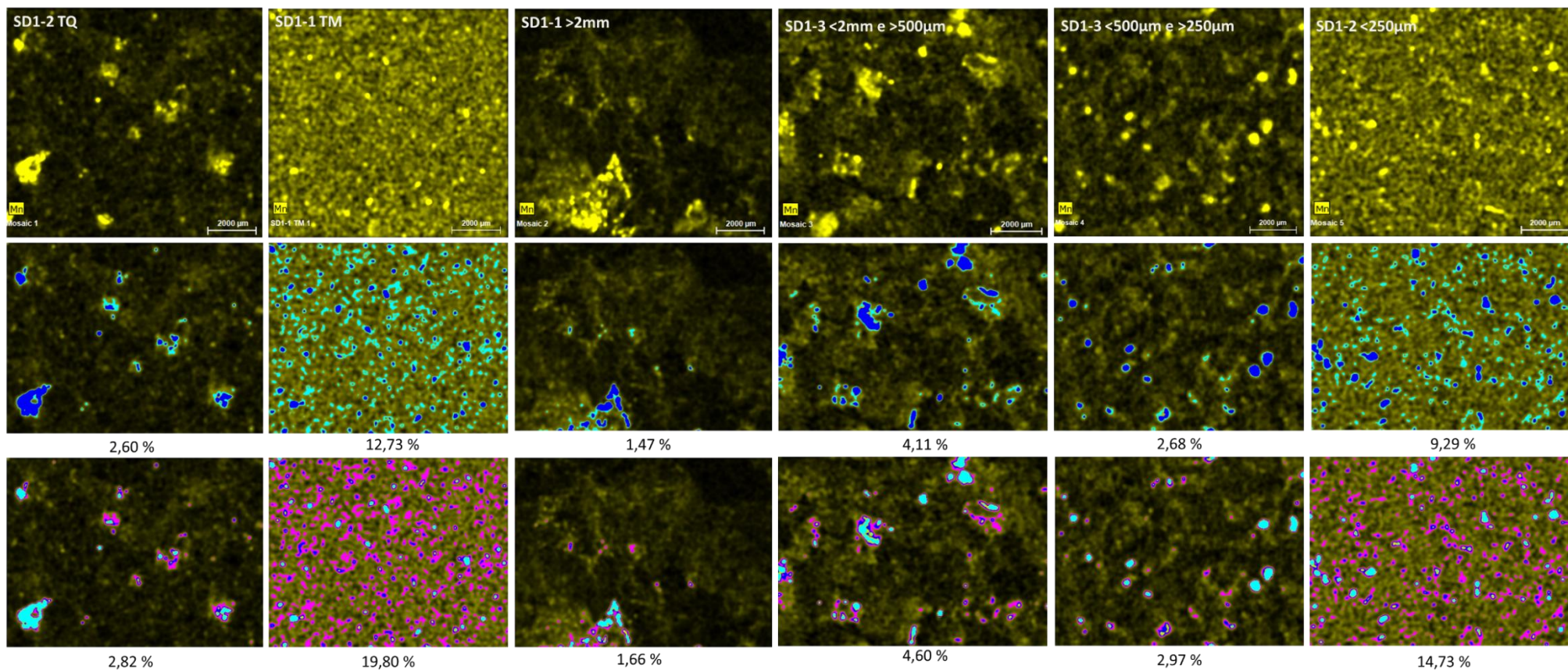


Figura 7.37 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Mn em área por fracção

- **Mapeamento do Fe**

Nas pastilhas analisados, o Fe é o elemento que atinge maiores percentagens de ocorrência em área. É nas imagens correspondentes às fracções > 2 mm e < 2 mm e > 500 µm que se tem um maior impacte visual, com as percentagens distribuídas pelos grãos, particularmente bem concentradas no grão do canto superior direito, no qual já tinham sido registadas percentagens de ocorrência de Si, sugerindo que este grão não é apenas de natureza silicatada, mas sim ferro-silicatada.

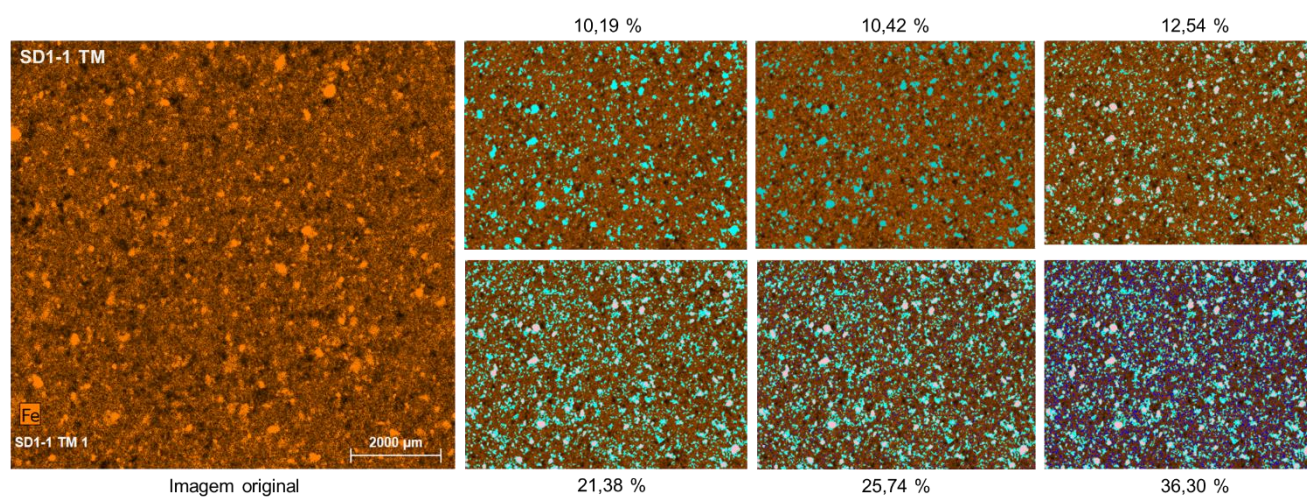
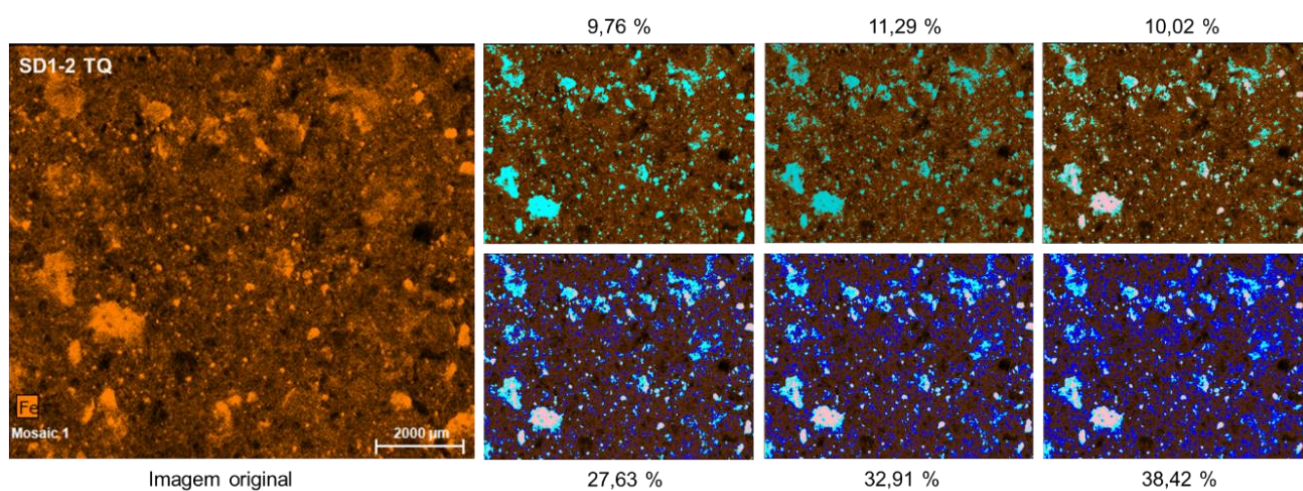
A tabela 7.20 mostra os valores das percentagens de ocorrência (mínima e máxima) deste elemento.

Tabela 7.20 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) em área do Fe

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	9,76 %	10,19 %	5,79 %	5,17 %	3,86 %	5,37 %
Rect	11,29 %	10,42 %	5,90 %	5,90 %	3,84 %	7,09 %
Two Col.	10,02 %	12,54 %	6,54 %	8,25 %	3,91 %	7,44 %
Three Col.1	27,63 %	21,38 %	7,02 %	10,41 %	6,37 %	20,04 %
Three Col.2	32,91 %	25,74 %	8,89 %	18,14 %	15,10 %	57,77 %
Three Col.3	38,42 %	36,30 %	11,10 %	24,81 %	10,95 %	39,62 %

Nas ocorrências mínimas a fracção < 500 µm e > 250 µm tem as menores percentagens. Para as ocorrências máximas para além desta fracção também apresentar as percentagens mais baixas, o mesmo ocorre com a fracção > 2 mm. Assim, as maiores percentagens parecem concentrar-se no TQ e no TM, nesta último quase talvez devido à homogeneização a que a amostra foi sujeita devido à moagem. No caso do TQ e interessantemente, o aspecto da matriz é semelhante ao da fracção < 500 µm e > 250 µm embora esta possua menores percentagens em área, de Fe. Neste caso, há também uma maior semelhança, em termos percentuais, de área de ocorrência mínima entre as classes > 2 mm, < 500 µm e > 250 µm e < 250 µm, especialmente quando avaliadas com os métodos esférico e rectilíneo.

As figuras 7.38 a 7.43 apresentam a distribuição espacial do elemento Fe com as percentagens da sua ocorrência mínimas e máximas em área por fracção granulométrica.



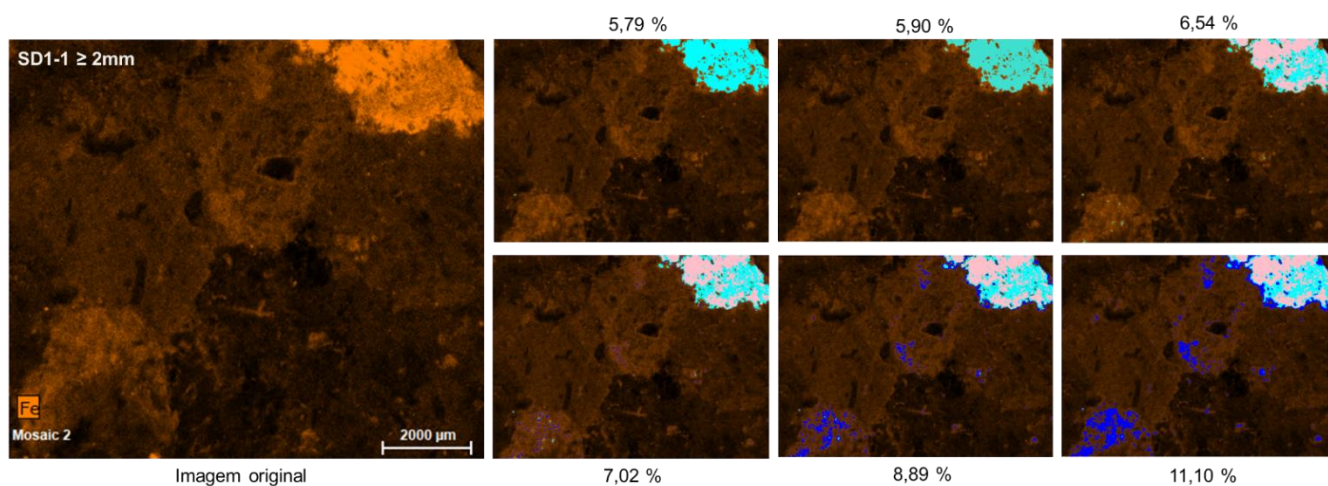


Figura 7.41 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Fe em área na fracção $\geq 2\text{ mm}$

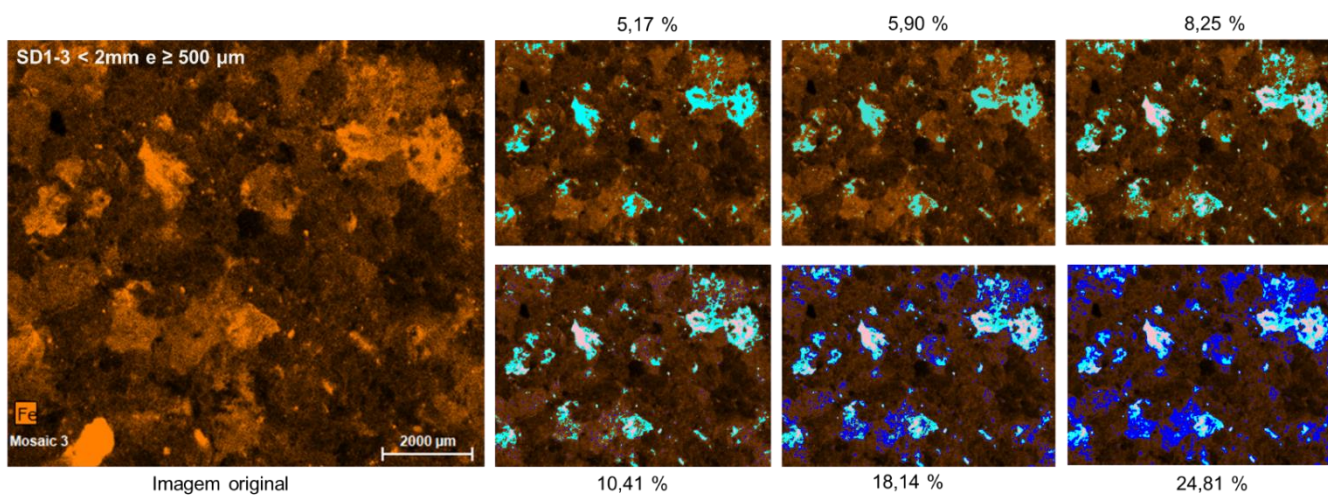


Figura 7.40 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Fe em área na fracção $< 2\text{ mm e } \geq 500\text{ }\mu\text{m}$

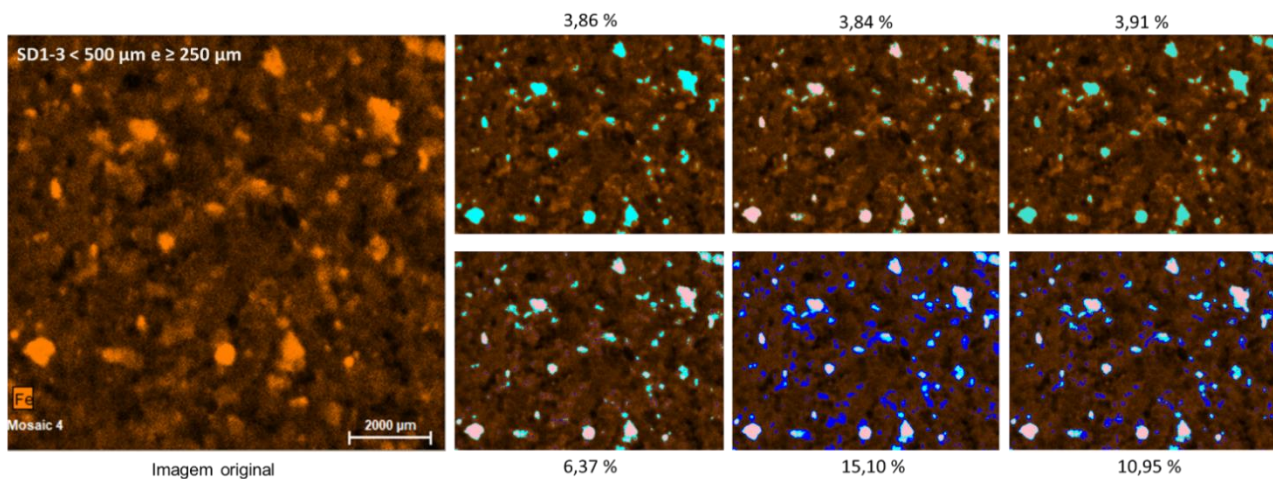


Figura 7.42 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Fe em área na fracção < 500 μm e $\geq 250 \mu\text{m}$

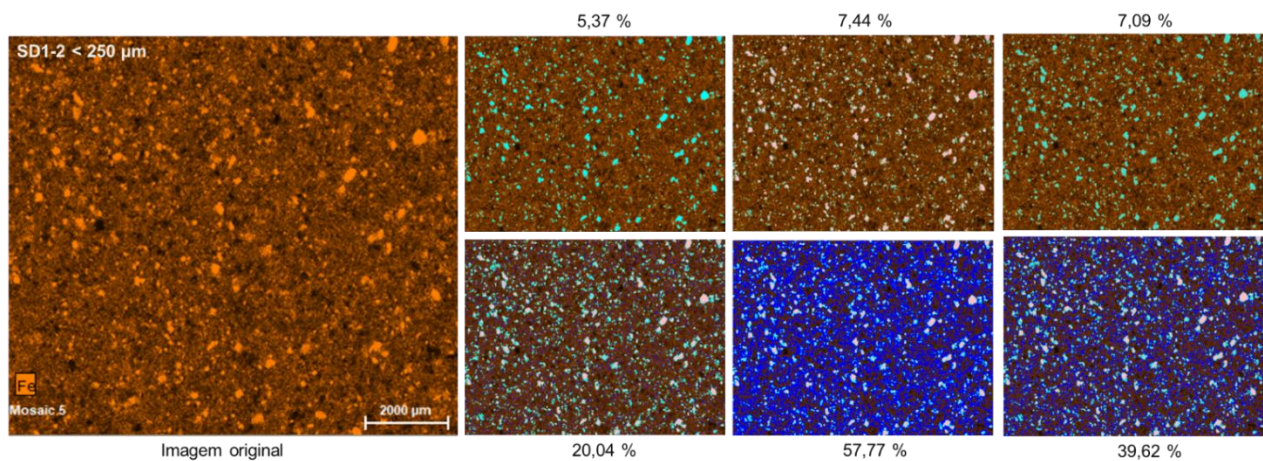


Figura 7.43 – Distribuição espacial com as opercentagens de ocorrência mínima (topo) e máxima (base) de Fe em área na fracção < 250 μm

Nos três casos até agora analisados, verifica-se que a distribuição espacial dos grãos é muito semelhante entre o TM e a fracção < 250 μm , semelhança esta espectável, visto que se trata das matrizes mais homogêneas, no caso da TM conseguida através da moagem, ou seja, “artificial” ao contrário da fracção < 250 μm que se encontra no seu estado “natural”.

Explicados os casos do Si, Mn e Fe, torna-se mais fácil de compreender o procedimento de análise efectuado para os restantes elementos. Segue-se, por isso, uma análise mais abrangente. Lembra-se que as imagens originais obtidas com os mapeamentos podem ser consultadas no Anexo VI.

- **Mapeamento do Al, Ca, K e Ti**

A distribuição das percentagens de ocorrência do Al encontra-se na figura 7.44. A escala das imagens está representada nas figuras da primeira linha (2000 μm), que correspondem às imagens originais obtidas nos mapeamentos. No entanto, devido à quantidade de imagens a escala não está completamente visível, pelo que se aconselha a consultar as imagens no Anexo VI.

As figuras que se seguem correspondem às obtidas através dos métodos, em que: as figuras da primeira linha correspondem às dos mapeamentos (conforme informado no parágrafo anterior), as da segunda linha correspondem às percentagens obtidas com o método de 2 cores e as da terceira e última linha correspondem aos métodos de 3 cores-1, 3 cores-2 ou de 3 cores-3, conforme o valor mínimo.

Na tabela 7.21 é possível verificar que o Al atinge maiores percentagens de ocorrência em área na fracção 500_250 e menores percentagens no TM. Na fracção > 2 mm, verifica-se uma ausência destas percentagens no grão do canto superior direito. Sabe-se agora que este grão possui Si e Fe, mas parece não apresentar Mn nem Al.

Tabela 7.21 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Al em área por fracção

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	13,86 %	7,52 %	9,52 %	16,52 %	17,53 %	12,81 %
Rect	14,32 %	7,84 %	9,88 %	17,02 %	17,02 %	13,21 %
Two Col.	12,50 %	6,62 %	8,55 %	15,13 %	15,96 %	11,59 %
Three Col.1	27,87 %	18,27 %	20,47 %	30,81 %	32,17 %	26,40 %
Three Col.2	31,67 %	22,35 %	24,42 %	35,57 %	37,06 %	31,04 %
Three Col.3	38,85 %	27,87 %	29,67 %	37,91 %	43,04 %	37,03 %

A figura 7.44 apresenta a distribuição espacial das percentagens de ocorrência mínima e máxima de Al em área por fracção.

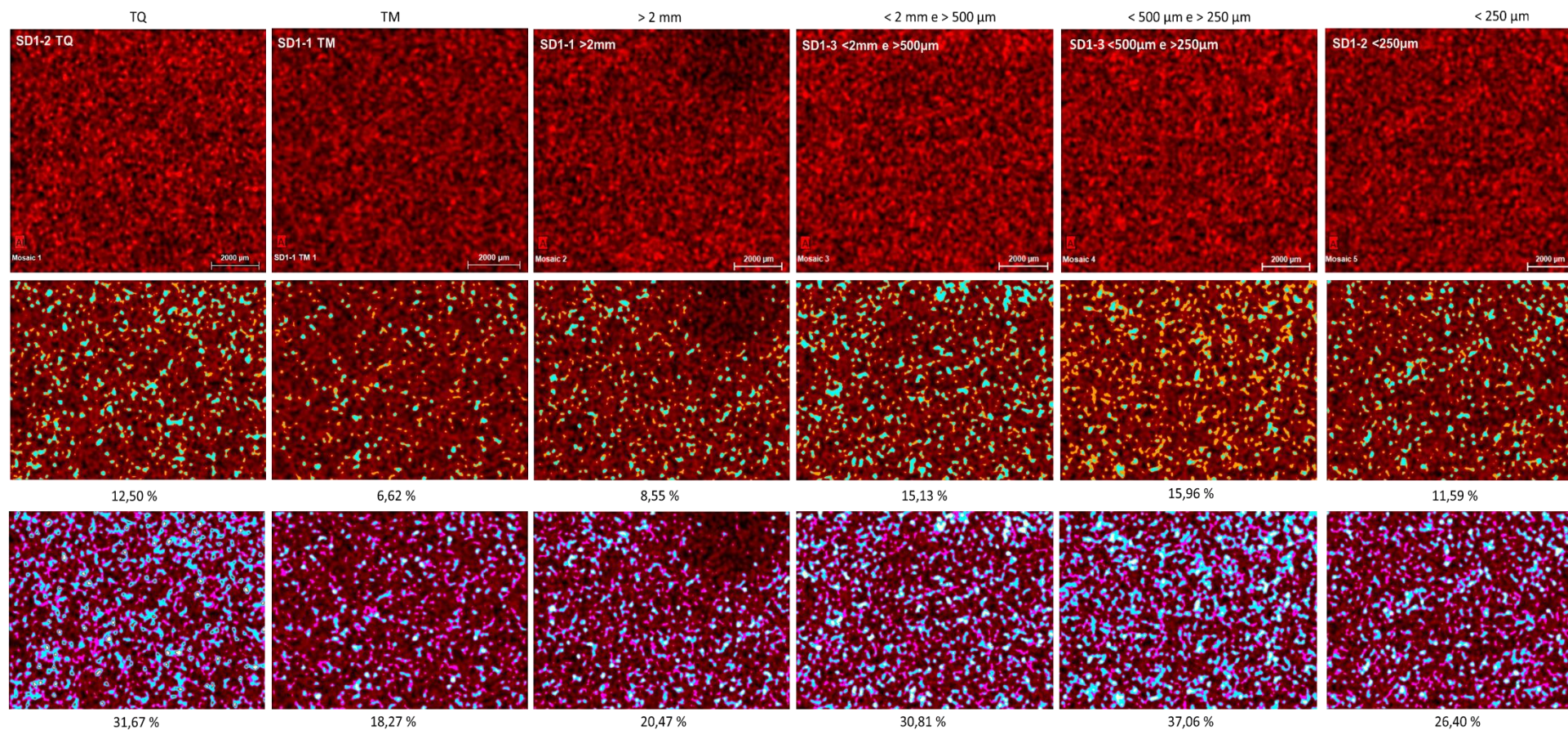


Figura 7.44 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Al em área por fracção

No caso do Ca (fig. 45), verifica-se também que, tal como no caso do Al, o grão maior situado no canto superior direito da imagem da fracção > 2 mm, não possui Ca. Conforme indicado na tabela 7.22, a fracção > 2 mm apresenta maiores percentagens de ocorrência de Ca em área e a fracção < 2 mm e > 500 µm as menores.

Tabela 7.22 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Ca em área por fracção

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	3,38 %	2,03 %	12,32 %	2,20 %	1,75 %	3,46 %
Rect	2,91 %	1,26 %	12,57 %	1,95 %	1,64 %	3,07 %
Two Col.	8,30 %	3,59 %	16,33 %	2,59 %	1,87 %	4,32 %
Three Col.1	10,83 %	7,34 %	34,12 %	4,42 %	2,53 %	10,14 %
Three Col.2	12,06 %	7,34 %	38,63 %	4,88 %	2,74 %	12,34 %
Three Col.3	11,10 %	9,46 %	35,46 %	4,59 %	2,58 %	11,01 %

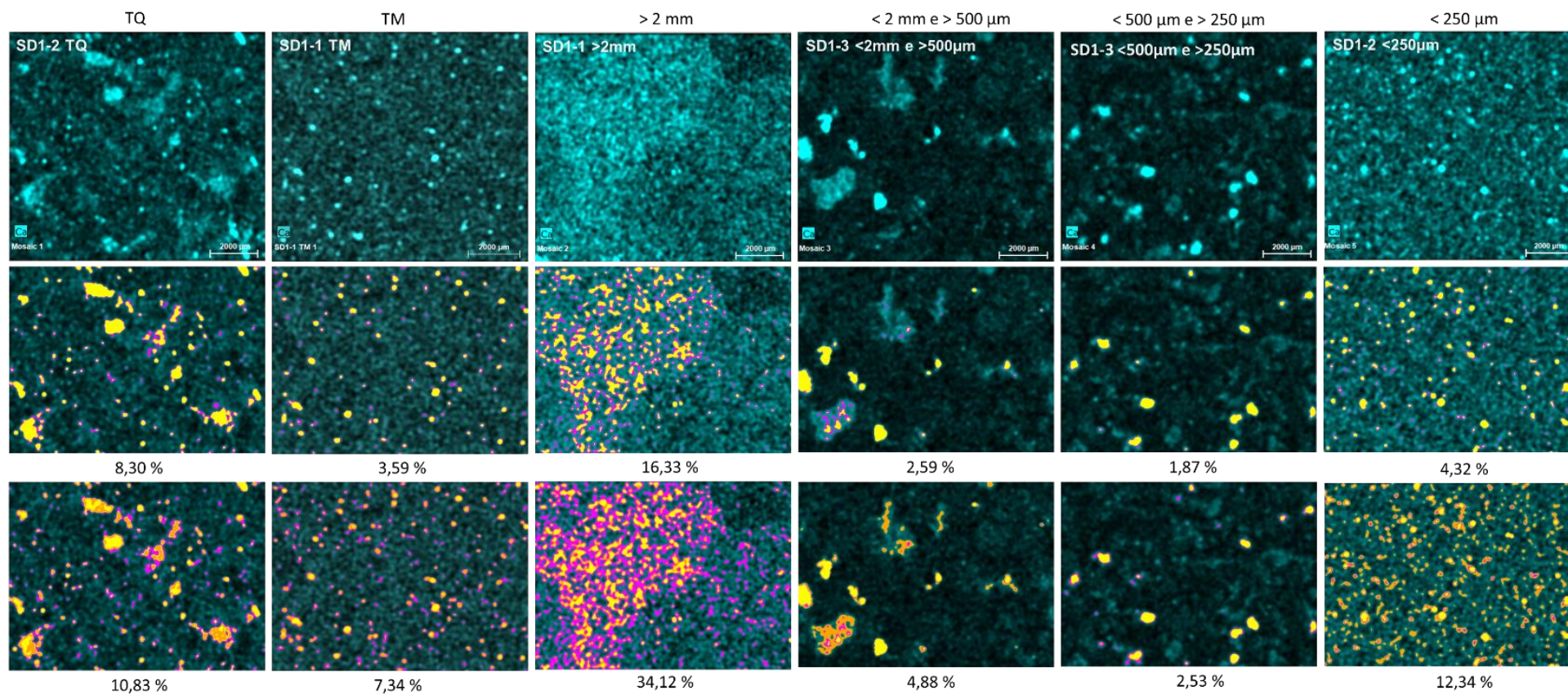


Figura 7.45 - Distribuição das percentagens de ocorrência de Ca em área por fracção

Para o K (fig. 7.46), tanto no TM como na fracção < 250 µm, este elemento apresenta-se disperso pela matriz homogênea. Nas restantes fracções é mais fácil de distinguir os grãos onde se concentra, estando presente em quantidades pequenas. Ao observar as imagens correspondes à fracção > 2 mm, percebe-se também que o grão maior não evidencia presença de K. Na figura 7.46, a escala das imagens é igual à dos mapeamentos apresentados anteriormente.

De acordo com a tabela 7.23, a fracção com maiores percentagens de ocorrência de K em área é a fracção < 250 µm, bem como o TM. Quanto às percentagens mínimas de ocorrência, a fracção > 2 mm possui as mais baixas.

Tabela 7.23 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de K em área por fracção

Método	TQ	TM	>2mm	2 500	500 250	<250
Sph	6,03 %	7,86 %	2,81 %	6,30 %	4,61 %	8,79 %
Rect	5,00 %	5,87 %	2,31 %	5,46 %	5,46 %	5,46 %
Two Col.	6,03 %	7,86 %	2,81 %	6,30 %	4,61 %	8,79 %
Three Col.1	26,41 %	40,95 %	12,06 %	19,40 %	18,66 %	40,68 %
Three Col.2	22,79 %	35,84 %	10,38 %	17,27 %	15,99 %	35,90 %
Three Col.3	29,33 %	44,79 %	13,35 %	21,14 %	20,83 %	44,23 %

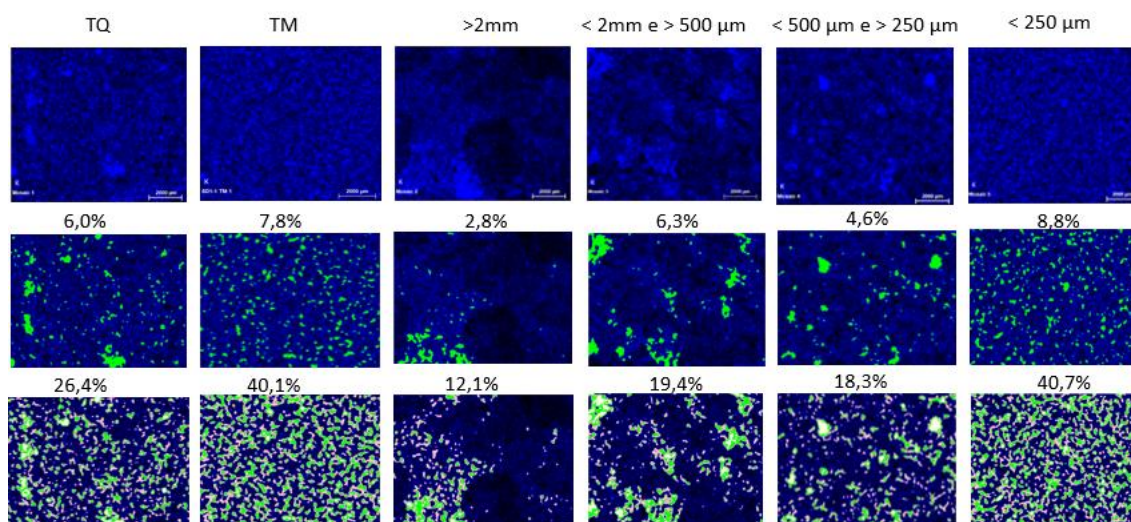


Figura 7.46 - Distribuição das percentagens de ocorrência de K em área por fracção

No caso do Ti, as percentagens mínima e máxima em área são muito baixas (fig. 7.47). Tal como o K este elemento também parece não fazer parte do grão (no canto superior direito) da fracção > 2 mm, mas tem grande expressão no grão que se encontra no centro da imagem.

Na tabela 7.24 é possível verificar que as maiores percentagens de ocorrência em área pertencem à fracção > 2 mm e as menores ao TM.

Tabela 7.24 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Ti em área por fracção

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	3,90 %	2,24 %	7,75 %	6,50 %	5,00 %	6,23 %
Rect	3,68 %	2,08 %	7,34 %	6,29 %	4,73 %	5,85 %
Two Col.	4,73 %	4,60 %	9,63 %	8,54 %	4,82 %	6,01 %
Three Col.1	7,46 %	3,37 %	10,01 %	9,03 %	4,52 %	5,63 %
Three Col.2	12,08 %	3,50 %	14,03 %	9,15 %	5,56 %	6,92 %
Three Col.3	7,46 %	3,10 %	14,03 %	13,82 %	5,56 %	6,92 %

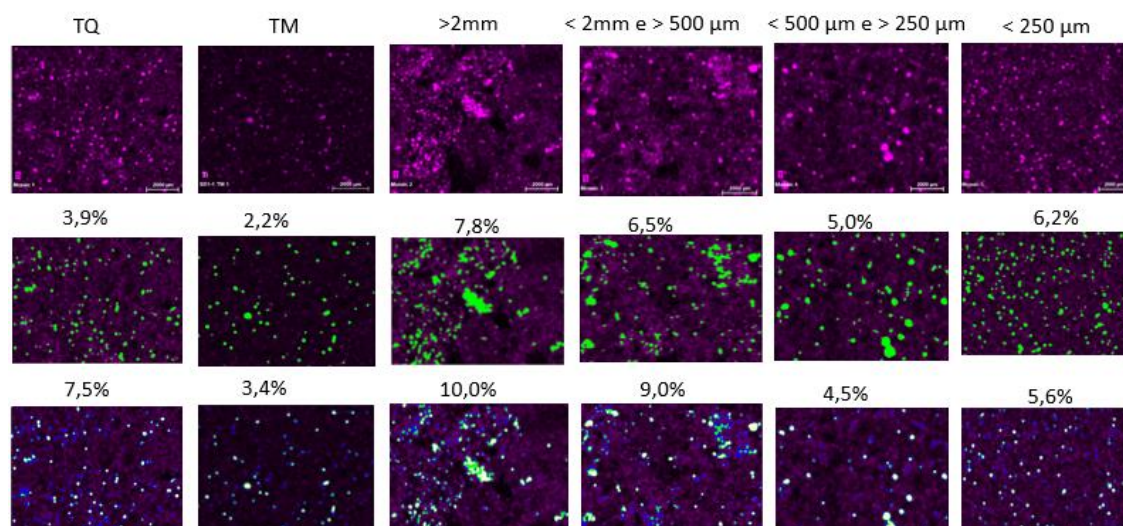


Figura 7.47 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Ti em área por fracção

- **Mapeamento do Ni, Cu, Zn, Ga e As**

Em todas as fracções o Ni apresenta-se disperso pelas matrizes de uma forma aparentemente uniforme (fig. 7.48), parecendo mesmo apresentar o mesmo padrão de dispersão de fracção para fracção. Recorda-se que as imagens que se seguem têm a mesma ordem, em termos de métodos, das anteriores.

Na tabela 7.25 verifica-se que as fracções “2_500”, “500_250”, “<250” e a TQ possuem as maiores percentagens de ocorrência de Ni em área, ao passo que o TM e a fracção > 2 mm têm percentagens menores.

Tabela 7.25 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Ni em área por fracção

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	10,46 %	4,19 %	4,98 %	11,91 %	11,39 %	11,31 %
Rect	8,48 %	3,16 %	3,79 %	9,88 %	9,88 %	9,33 %
Two Col.	15,07 %	7,52 %	8,87 %	16,58 %	15,82 %	16,05 %
Three Col.1	26,63 %	15,29 %	17,67 %	28,05 %	27,68 %	27,99 %
Three Col.2	32,05 %	19,89 %	22,67 %	33,45 %	33,28 %	33,58 %
Three Col.3	37,49 %	24,93 %	27,93 %	39,01 %	39,00 %	39,33 %

Tal como o Ni, o Cu também se apresenta muito disperso pela matriz (fig. 7.49), apresentando percentagens de ocorrência mais aproximadas entre fracções. No entanto, são visíveis padrões nas diferentes fracções. Conforme atesta a percentagem máxima (10,8%) da fracção < 2 mm e > 500 µm, encontra-se menos disponível na área analisada para esta fracção.

De acordo com a tabela 7.26, as percentagens de ocorrência de Cu em área são semelhantes por fracção, excepto no caso da fracção “2_500” que apresenta percentagens mais baixas.

Tabela 7.26 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Cu em área por fracção

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	1,49 %	0,84 %	1,92 %	0,48 %	2,23 %	2,23 %
Rect	1,80 %	1,75 %	2,32 %	0,60 %	2,60 %	2,72 %
Two Col.	2,50 %	1,45 %	4,52 %	0,81 %	3,23 %	3,59 %
Three Col.1	17,19 %	17,05 %	24,53 %	10,86 %	26,08 %	18,80 %
Three Col.2	19,87 %	19,89 %	24,53 %	10,86 %	26,09 %	17,75 %
Three Col.3	25,80 %	24,75 %	24,53 %	10,86 %	26,09 %	22,24 %

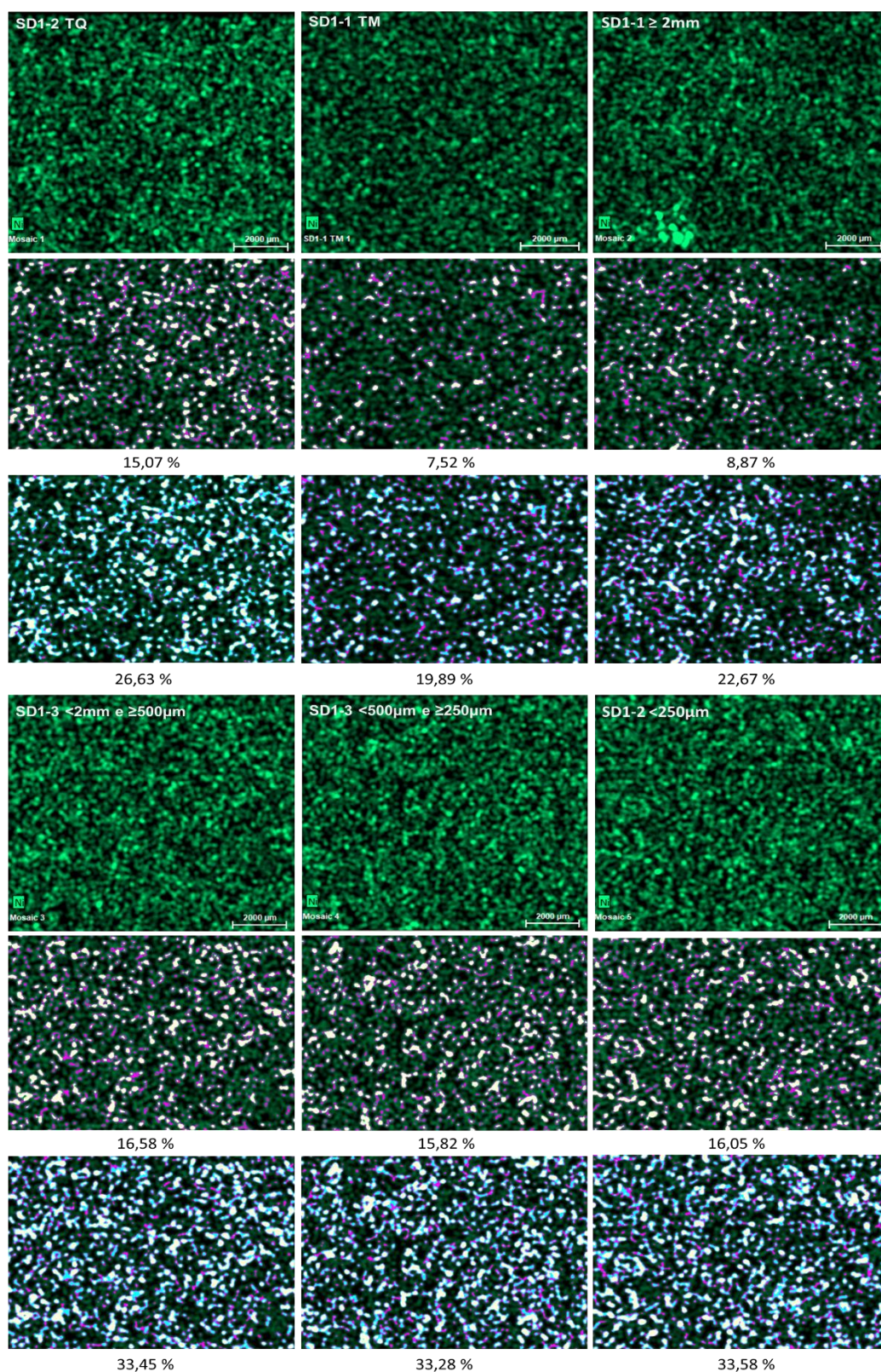


Figura 7.48 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Ni em área por fracção

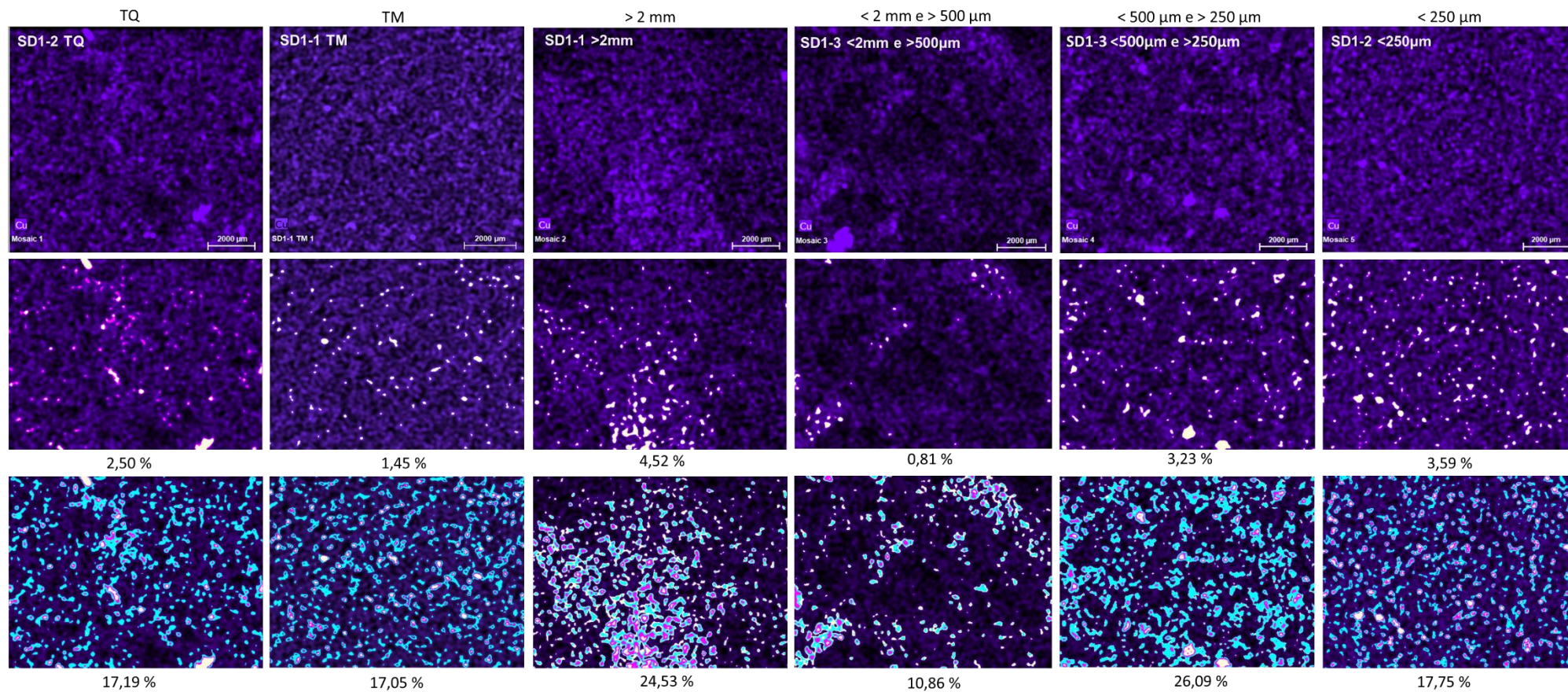


Figura 7.49 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Cu em área por fracção

O Zn (fig. 7.50) parece complementar-se com o Cu, significando que um “preenche” as áreas onde o outro está ausente ou em menor quantidade, funcionando como as peças de um *puzzle*. No entanto, por forma a demonstrar esta possível relação, seria importante desenvolver um método que permita estabelecer esta relação através dos pixéis ou até mesmo a nível numérico. Com excepção do TM e da fracção < 250 µm que apresentam sempre padrões muito semelhantes, o Zn manifesta-se de forma muito característica entre as outras classes, formando uma espécie de faixa na classe > 2 mm.

Na tabela 7.27 é possível verificar que o TM apresenta as maiores percentagens de ocorrência de Zn em área, significando que este se distribui uniformemente pela matriz, distribuição esta influenciada pela moagem da amostra. Quanto aos valores mais baixos, estes são evidenciados pela fracção “2_500”.

Tabela 7.27 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Zn em área por fracção

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	6,01 %	12,89 %	9,99 %	5,98 %	8,19 %	7,01 %
Rect	7,48 %	11,23 %	12,29 %	7,32 %	10,50 %	9,32 %
Two Col.	10,25 %	12,43 %	19,61 %	11,77 %	18,29 %	18,05 %
Three Col.1	33,79 %	59,70 %	30,96 %	19,73 %	31,13 %	33,23 %
Three Col.2	35,47 %	53,10 %	34,57 %	22,31 %	35,12 %	38,06 %
Three Col.3	30,31 %	49,39 %	37,41 %	24,51 %	38,34 %	41,94 %

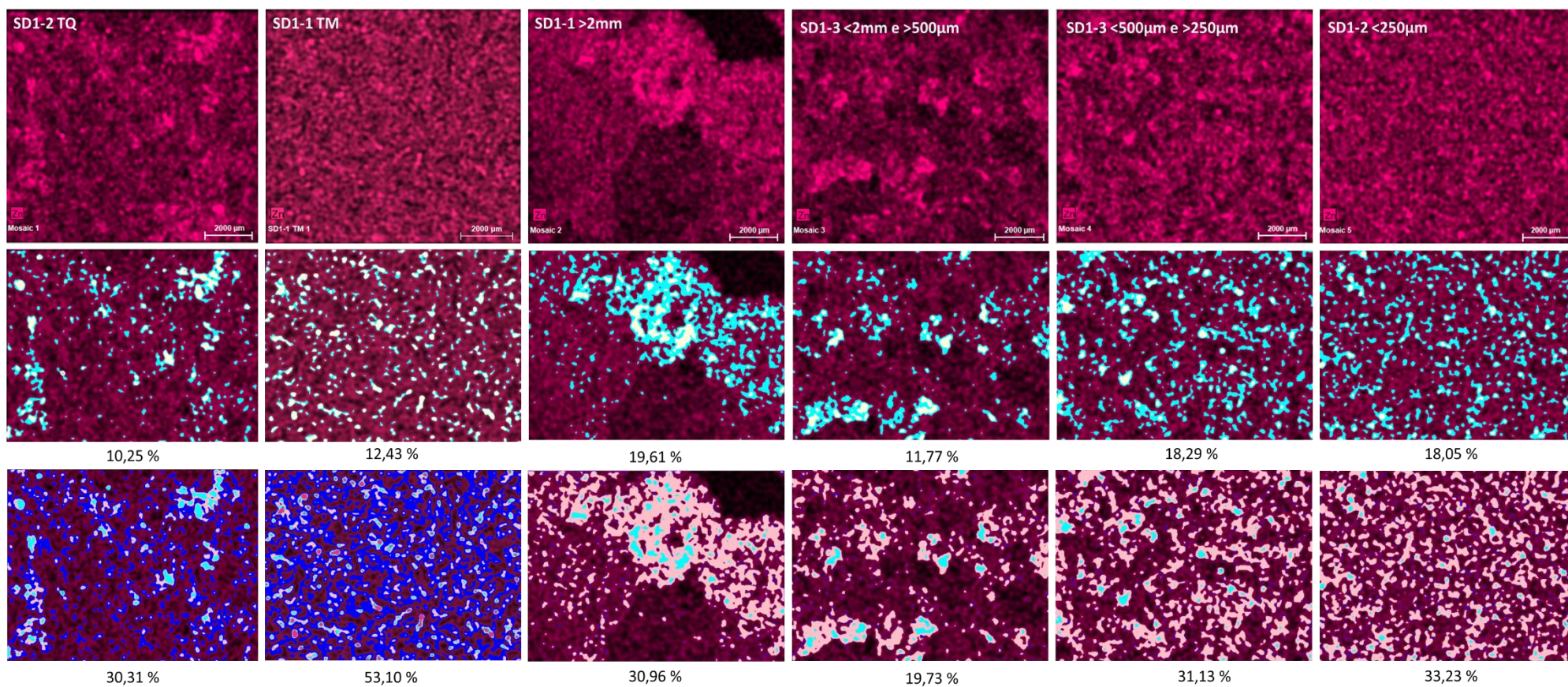


Figura 7.50 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Zn em área por fracção

O Ga aparenta um comportamento semelhante ao do Ni, com excepção da fracção > 2 mm, em que apresenta um padrão mais localizado, no grão do canto superior direito. Actualizando o que se sabe sobre este grão, é possível afirmar que, para além de Si e Fe também contém Ga. Assim, em geral, o Ga também dispõe uma tendência para se encontrar disperso pelas matrizes das restantes classes.

Na tabela 7.28 é possível verificar que a TQ apresenta as maiores percentagens de ocorrência de Ga em área, com a fracção > 2 mm a apresentar os menores valores. Esta distribuição na fracção > 2 mm pode significar que o Ga tem tendência a concentrar-se em partículas com dimensões inferiores a 2 mm.

Tabela 7.28 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Ga em área por fracção

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	10,02 %	4,86 %	3,04 %	7,37 %	7,05 %	7,05 %
Rect	10,30 %	5,03 %	3,08 %	7,59 %	7,59 %	7,59 %
Two Col.	16,91 %	9,41 %	4,39 %	12,78 %	12,34 %	15,73 %
Three Col.1	18,73 %	10,69 %	4,76 %	14,30 %	13,76 %	17,47 %
Three Col.2	21,71 %	12,98 %	5,57 %	16,80 %	16,17 %	20,43 %
Three Col.3	25,66 %	16,17 %	6,78 %	20,28 %	19,43 %	24,25 %

A figura 7.51 apresenta a distribuição das percentagens mínima e máxima de ocorrência de Ga em área por fracção.

À semelhança do que se sucede com as imagens que apresentam a distribuição espacial dos elementos em área por fracção, a figura 7.51 contém as percentagens mínimas de ocorrência em área de acordo com o método de 2 cores e as percentagens máximas de ocorrência de acordo com o método das 3 cores (1, 2 ou 3, consoante a adequação da distribuição dos elementos pelos raios de busca tendo em conta a imagem dos mapeamentos).

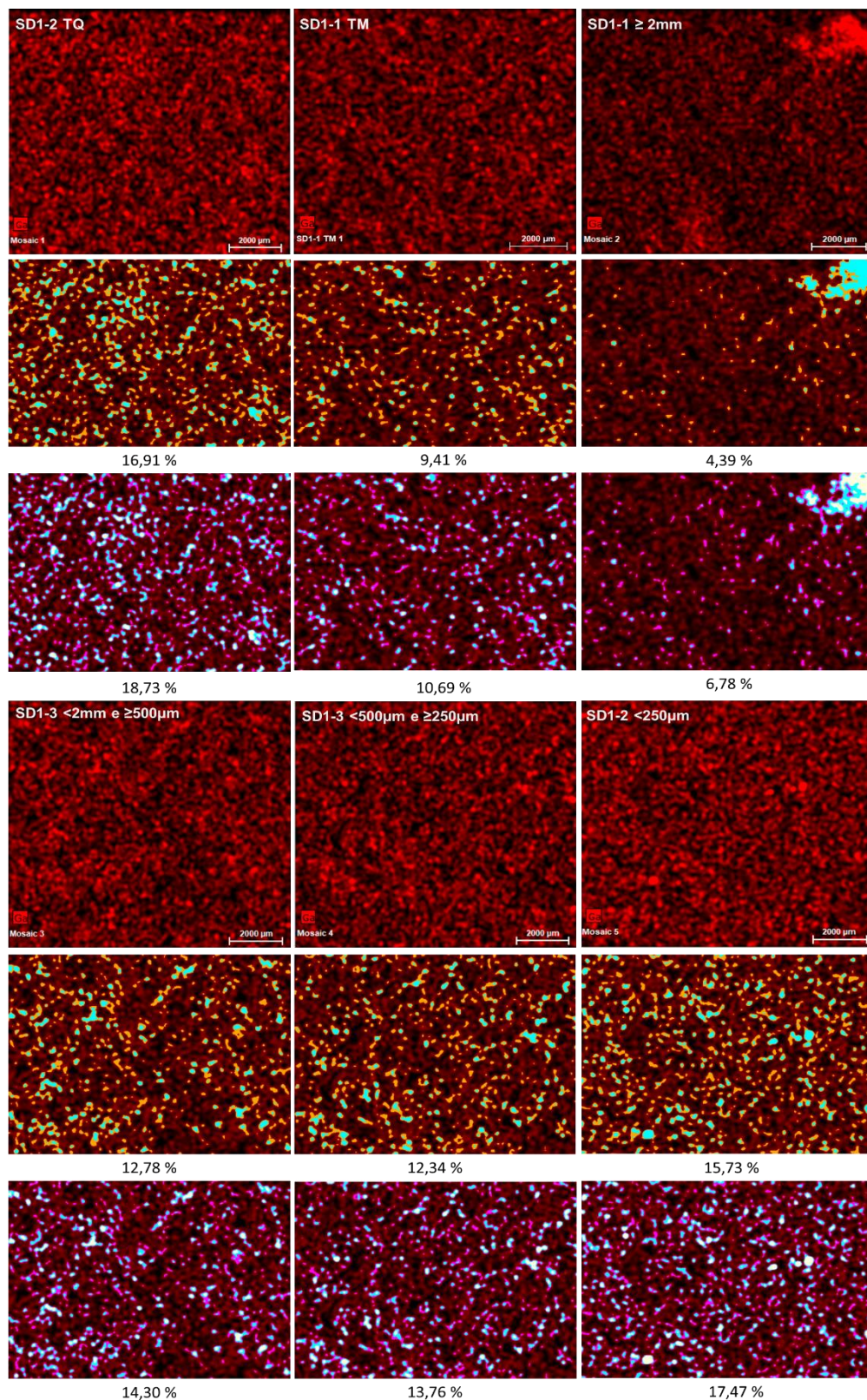


Figura 7.51 - Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de Ga em área por fracção

O caso do As (figuras 7.52 e 7.53) é particularmente interessante. Isto porque no mapeamento da fracção > 2 mm apenas de manifesta num único grão, estando completamente ausente da restante matriz mapeada. Tanto no TM como na fracção < 250 µm, e à semelhança dos elementos já aqui analisados, aparece disperso pela matriz. No geral, entre as quantidades mínima e máxima parece apresentar resultados mais uniformes entre si.

Conforme é possível verificar através da tabela 7.29, as fracções > 2 mm e < 250 µm possuem as menores percentagens de ocorrência de As em área e o TM possui as maiores. Note-se que apesar de na fracção > 2 mm as percentagens de ocorrência se manifestarem apenas num único grão, estas não se afastam muito dos valores obtidos para a afracção < 250 µm.

Tabela 7.29 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de As em área por fracção

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	6,93 %	12,11 %	4,15 %	6,48 %	4,60 %	3,36 %
Rect	5,77 %	9,51 %	4,05 %	6,09 %	4,23 %	3,35 %
Two Col.	6,04 %	10,67 %	4,46 %	7,81 %	6,25 %	4,68 %
Three Col.1	7,41 %	13,72 %	5,65 %	8,32 %	6,71 %	5,03 %
Three Col.2	9,91 %	19,01 %	4,94 %	9,19 %	7,75 %	5,87 %
Three Col.3	8,65 %	16,40 %	4,76 %	8,69 %	7,19 %	5,42 %

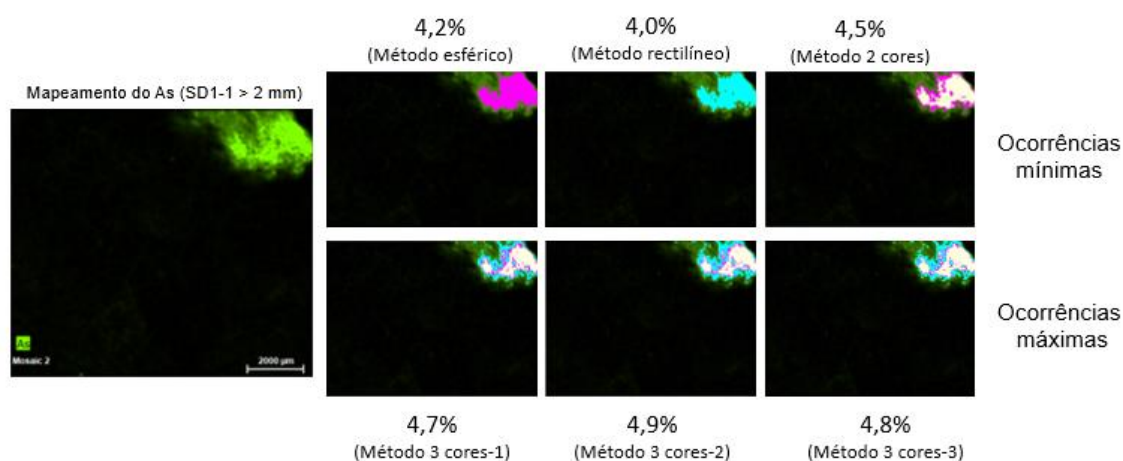


Figura 7.52 - Mapeamento e percentagens de ocorrência de As em área para a fracção > 2 mm

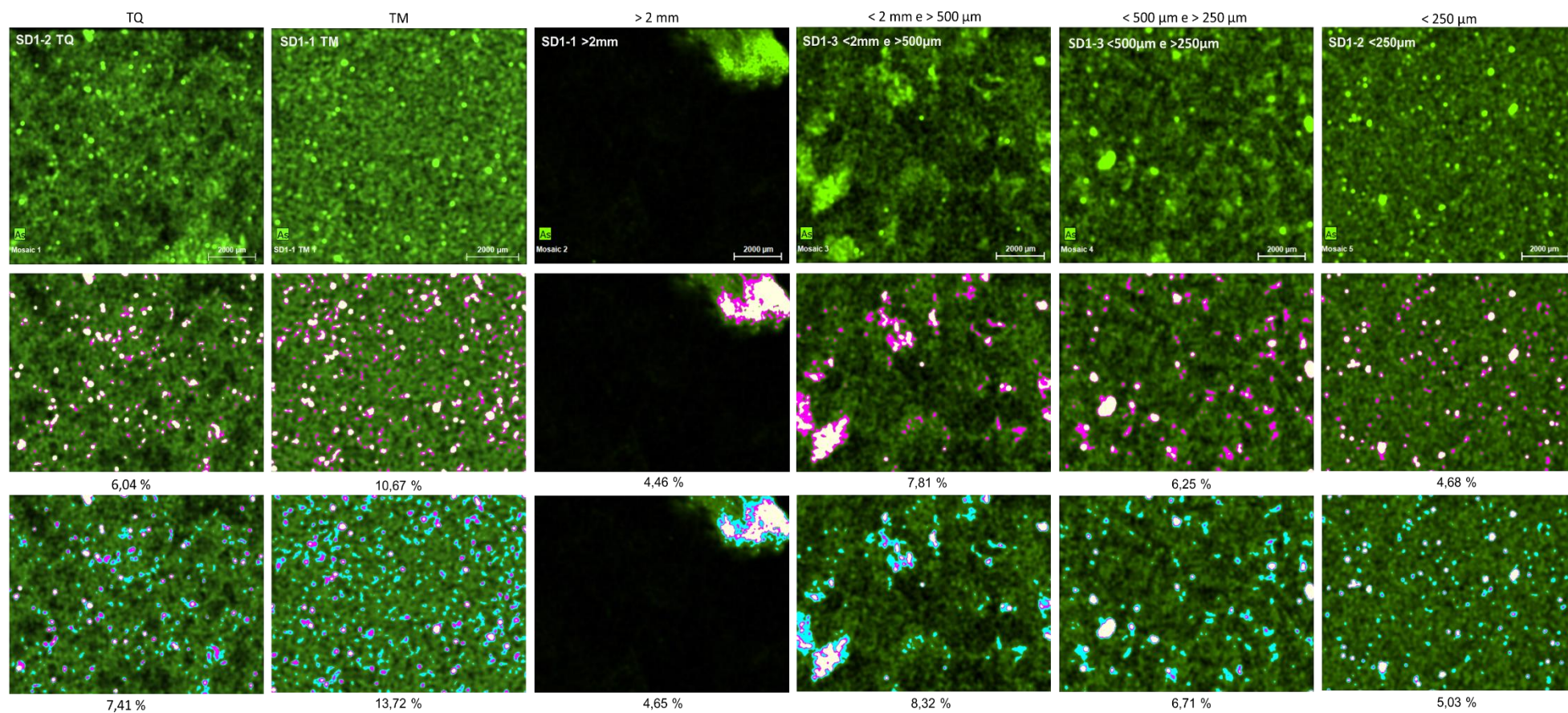


Figura 7.53 – Distribuição espacial com as percentagens de ocorrência de As em área por fracção

- **Mapeamentos do Sr**

O Sr apresenta maiores quantidades no TQ e TM e nas fracções > 2 mm e < 250 µm. Um facto interessante de notar, é que as concentrações do Sr na análise por ponto múltiplo foram um dos poucos conjuntos de dados que, mesmo na presença de valores anómalos, evidenciavam distribuição normal.

Conforme é possível perceber através da figura 7.54, a tabela 7.30 confirma que as maiores percentagens de ocorrência de Sr em área pertencem, precisamente, às classes acima destacadas. Quanto às menores percentagens, estas encontram-se na fracção “2_500” e “500_250”.

Tabela 7.30 - Percentagens de ocorrência (mínima e máxima) de Sr em área por fracção

Método	TQ	TM	>2mm	2_500	500_250	<250
Sph	18,32 %	19,58 %	27,27 %	2,92 %	3,00 %	36,15 %
Rect	14,23 %	13,84 %	22,28 %	2,70 %	2,74 %	28,05 %
Two Col.	18,32 %	19,58 %	27,27 %	2,92 %	3,00 %	36,15 %
Three Col.1	55,69 %	46,89 %	45,39 %	3,85 %	3,96 %	54,07 %
Three Col.2	57,34 %	42,87 %	41,94 %	3,62 %	3,77 %	54,07 %
Three Col.3	60,97 %	49,49 %	45,39 %	4,23 %	4,27 %	54,07 %

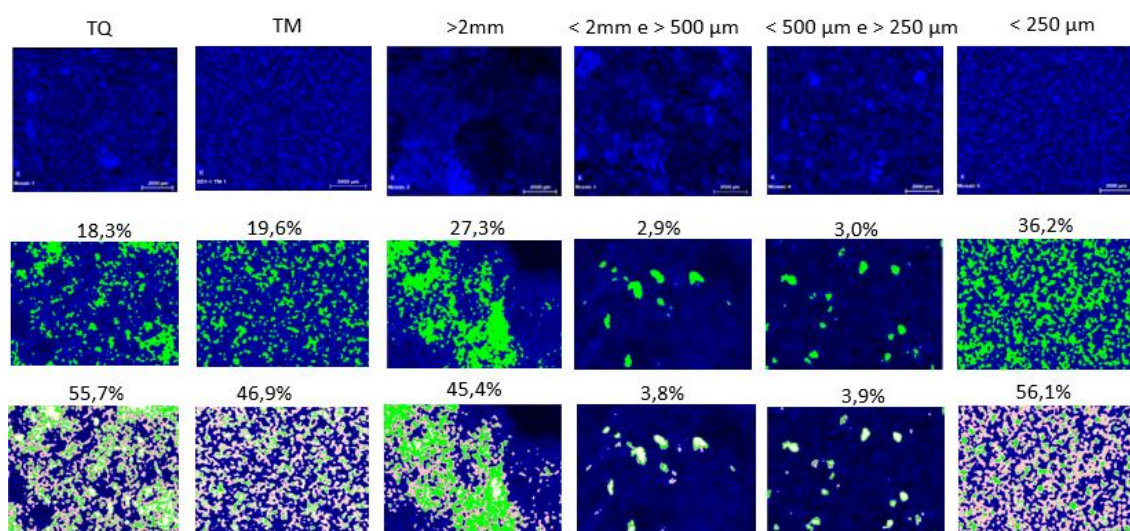


Figura 7.54 – Distribuição espacial com as percentagens mínimas e máximas de Sr em área por fracção

7.3. Síntese e interpretação conjunta de resultados

Em geral, são evidenciadas discrepâncias entre as quantidades dos elementos medidas em área (análise por ponto múltiplo) e a dispersão espacial (mapeamento) para as diferentes classes granulométricas, conforme apresentado na figura 7.55.

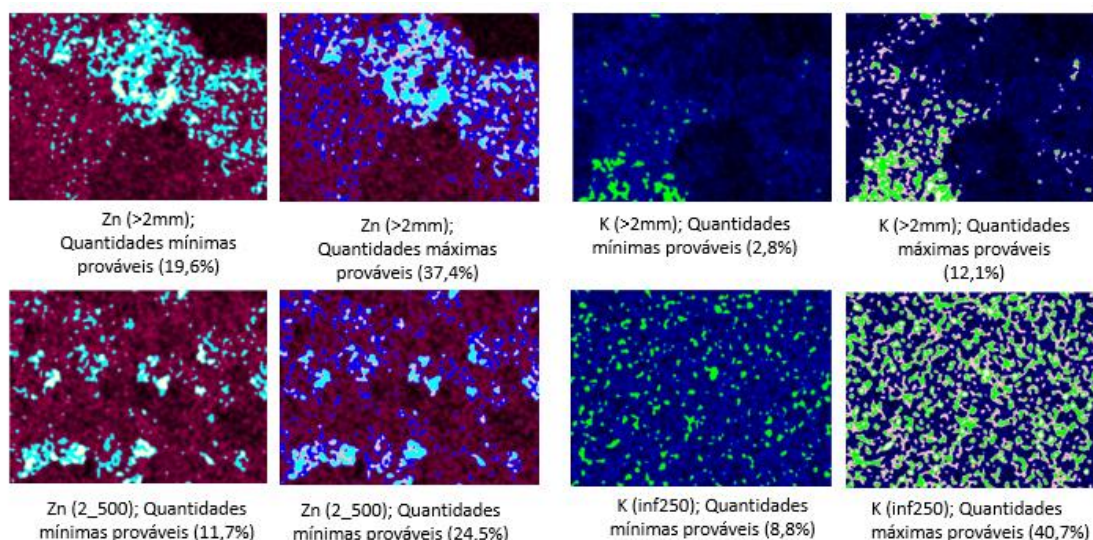


Figura 7.55 - Quantidades mínimas e máximas prováveis das concentrações do Zn e K em área

Esta diferença deve-se não só à diferença entre metodologias, conforme mencionado no parágrafo anterior (uma análise por ponto e outra por área), como também ao facto da análise por pixels do tipo RGB integrar percentagens mínimas e máximas de ocorrência, fazendo com que haja um intervalo de valores em vez de um valor único. No entanto, há que salientar que esta análise avalia um parâmetro distinto da concentração dos elementos, visto que se foca na percentagem de ocorrência e não das concentrações propriamente ditas.

Ainda assim, em todos os casos analisados, a fracção ≥ 2 mm tende a destacar-se das restantes, evidenciando um comportamento distinto das restantes classes, principalmente em relação às fracções mais finas.

Parece também haver uma tendência para a ocorrência de semelhanças entre as proporções das classes mais finas e o TQ. Porém, este comportamento deve ser comparado com o cálculo da proporção de cada fracção (feito com recurso ao peso das amostras), para que tal semelhança possa ser afirmada como existente.

As percentagens de ocorrência mínima e máxima dos elementos químicos em área, obtidas através da análise por pixéis do tipo RGB revelam que o Mn é o elemento com menores percentagens e o Si o elemento com maiores percentagens de ocorrência em área.

Analisando as tabelas do Anexo III, com os valores obtidos pela análise por ponto múltiplo, regista-se uma diferença entre as percentagens obtidas com esta modalidade e a de mapeamento. Nos mapeamentos, os diversos métodos empregues para obtenção de percentagens de ocorrência mínima e máxima em área resultam sempre em valores a oscilar num intervalo de percentagens, ao passo que na análise por ponto, as percentagens estão limitadas ao número de pontos marcados, não correspondendo a uma área.

É ainda de se salientar que as percentagens de ocorrência dos elementos químicos por fracção obtidas nos mapeamentos não se encontram afetadas pelas percentagens do peso de cada fracção no total do peso da amostra original o que poderá contribuir para maiores discrepâncias entre as diferentes classes de granulometria e entre estas e as das medições pontuais. As percentagens de concentração nos levantamentos em área não devem, pois, ser consideradas em termos absolutos, não obstante uma maior aproximação que se obtém com a realidade.

É neste contexto que os mapeamentos aplicados a solos e sedimentos tenderão a fornecer dados mais realistas, ainda que as quantificações sejam realizadas em área, a 2D sendo de referir que a interpretação conjunta de imagens a 2D para estimação de teores constitui actualmente uma área de investigação emergente (Négrel *et al.*, 2018; Buchmann *et al.*, 2020).

Capítulo 8 – Proposta de procedimento

Antes das considerações finais, presentes no capítulo 9, e em virtude da complexidade constatada quanto ao trabalho desenvolvido, seja na fase de aquisição de dados propriamente dita, seja na fase de validação das séries de dados a considerar para efeitos da análise e interpretações de resultados, considerou-se importante efectuar aqui uma proposta para um procedimento de análise a ser efectuado para o caso do estudo de amostras de solo e de sedimentos (ou seja, de amostras de matrizes naturais, multivariadas, complexas, granulares e heterogéneas) através do espectrómetro M4 TORNADO. Esta necessidade de proposta está directamente relacionada com o facto de este espectrómetro ser esmagadoramente empregue para analisar amostras de diferentes tipos como ligas metálicas, materiais biológicos (e.g., tecidos cancerígenos e ossos) onde é de se esperar uma menor quantidade de elementos químicos a analisar do que nas amostras consideradas neste estudo, de origem natural e onde as quantidades de elementos químicos presentes a detectar e a analisar são incomparavelmente superiores.

É precisamente devido à quase inexistência de trabalhos desenvolvidos com este espectrómetro para amostras de solo e sedimentos, e maioritariamente pela dificuldade que existe em analisar amostras heterogéneas como estas, que é importante elaborar um procedimento experimental, capaz de guiar futuros trabalhos com este tipo de material, visto que esta técnica não deixa de ser um meio útil e eficaz para o estudo destas amostras, particularmente no caso dos mapeamentos. Isto porque, tal como foi discutido no presente trabalho, a análise por ponto múltiplo apresenta limitações no caso destas amostras heterogéneas, uma vez que acaba por ficar restrita às condições específicas locais onde o foco

da localização pontual fez as medições e à alta variabilidade associada à composição matricial de amostras de natureza lítica ou solos e sedimentos. Na realidade, as medições pontuais dependerão em muito da natureza dos grãos ou microgrãos em que foram incidentes, sendo que tais grãos, propriamente ditos, podendo partilhar a mesma natureza, por exemplo, silicatada, podem, no entanto, conter diferentes percentagens de Si. Este facto encontra-se patente nos mapeamentos obtidos e acaba por criar limitações nas análises pontuais e seus tratamentos subsequentes sendo aconselhável uma fase criteriosa de validação de dados a considerar por elemento químico detetado. Neste contexto, a modalidade dos mapeamentos espaciais, ainda que 2D, parece ser mais vantajosa no caso de amostras que sejam mais heterogéneas. Até porque, ao submeter os mapeamentos a uma análise possibilitada pelo *Countcolors package* do R, é possível obter resultados que representam melhor a distribuição das concentrações dos elementos por área, em percentagens mais seguras do que aquelas proporcionadas por apenas alguns pontos.

Como tal, segue-se uma proposta para um procedimento de análise de amostras de solo e sedimentos, ou seja, heterogéneas, que pretende facilitar futuras análises deste material com o espectrómetro M4 TORNADO. Ainda que as dificuldades que se virão a encontrar nessas análises seja da mesma natureza daquelas aqui encontradas, esta proposta pode aligeirar o processo, uma vez que o futuro utilizador(a) terá uma guia (ainda que muito experimental) que lhe permitirá otimizar a sua análise.

8.1. Proposta de procedimento de análise a adoptar

Após a recolha das amostras no campo, estas devem ser tratadas em laboratório. Este processo engloba a peneiração das amostras para obter diferentes fracções. O utilizador pode escolher as fracções em que pretende dividir a amostra, no entanto aconselha-se a selecção de quatro fracções granulométricas $\geq 2\text{ mm}$, $< 2\text{ mm}$ e $\geq 500\text{ }\mu\text{m}$, $< 500\text{ }\mu\text{m}$ e $\geq 250\text{ }\mu\text{m}$, $< 250\text{ }\mu\text{m}$, para que, ao analisar as amostras pela técnica de $\mu\text{-XRF}$ por energia dispersiva (ED-XRF), o utilizador tenha classes suficientes para conseguir comparar a influência da granulometria na variabilidade das concentrações dos elementos. Deve-se também reservar parte da amostra no seu estado “original”, i.e., tal qual como foi recolhida e, ainda, reservar outra parte para efectuar a moagem da amostra no moinho de bolas. Desta forma o utilizador poderá comparar a variabilidade das concentrações não só entre granulometrias, como também a influência do tal qual e da moagem na variabilidade.

De referir que a questão da remoção ou não da matéria orgânica não foi uma questão considerada neste trabalho, tendo-se mantido por decisão a matéria orgânica em todas as

fracção estudadas. Tal opção deveu-se ao facto de a mobilidade e/ou concentração de certos elementos em certas condições ambientais, dependentes da variação de pH, condutividade e potencial de oxidação-redução do meio, se encontrarem muito dependentes da existência de matéria orgânica, sendo que esta é inclusivamente facilitadora de uma maior acidez do meio. A ocorrência de matéria orgânica pode ser facilitadora de fixação de certos elementos químicos, inclusivamente de certos metais. No presente estudo pretendeu-se preservar ao máximo a representatividade das amostras e o modo de dispersão espacial dos elementos químicos, evitando-se qualquer tipo de reacção ou acção mais agressiva que pudesse inclusivamente alterar os padrões espaciais da amostra, que por si só já estarão, de algum modo, a sofrer alterações na fase de separação granulométrica, razão pela se considerou determinante comparar todos os resultados com a fracção TQ (amostra “Tal Qual”).

Uma vez concluídos todos os passos anteriores, prossegue-se para a análise das amostras no espectrómetro M4 TORNADO. Para a análise por ponto múltiplo, o utilizador deve aplicar os filtros Al12.5 e AlTiCu 100/50/25, bem como todas as condições explicadas no capítulo 4. Após a análise das pastilhas por esta modalidade, é crucial fazer o tratamento dos dados com o auxílio do programa ESPRIT que acompanha o espectrómetro, através de uma *pen* que pode ser utilizada no próprio computador do utilizador. Sempre que possível, este programa deve ser acedido com a *pen*, visto que sem esta o computador tem de permanecer sempre ligado, o que pode causar constrangimentos técnicos, visto que nem todos os computadores têm capacidade para ficar ligados durante muito tempo ou mesmo sem ter de fazer actualizações.

O utilizador deve certificar-se que os vários artifícios que podem surgir no espectro não influenciam os resultados, pelo que deve analisar todos os picos com o auxílio de uma tabela do tipo da que se encontra no Anexo IV. Para além disso, há que aplicar a desconvolução nos elementos Rh e Zr, devido às razões já apresentadas no capítulo 5.

Concluída a análise por ponto, seguem-se os mapeamentos das amostras. Para a realização dos mapeamentos, o utilizador pode aplicar as condições sugeridas no capítulo 5. No entanto sugere-se que estas condições devem ser ajustadas consoante a amostra a analisar, devido à área com interesse, dentro da área total da amostra, a analisar, visto que quanto maior a área a analisar, maior é o tempo de obtenção dos mapeamentos, independentemente da quantidade de elementos que se pretende avaliar.

Após a obtenção dos dados de ambas modalidades, prossegue-se para a sua análise estatística. Para os resultados obtidos pela análise por ponto múltiplo, devem ser aplicados os métodos para o estudo da distribuição da normalidade do conjunto de dados, tanto por via de

representações gráficas (histogramas, *Q-Q plot* e *boxplot*), como por testes paramétricos como o de Shapiro-Wilk. Consoante os objectivos do estudo e as eventuais classes em que os dados sejam repartíveis, poderão ainda ser aplicados testes de análise de variabilidade de grupos (classes) de dados, como a ANOVA, para distribuições normais ou quase normais, ou o Kruskal-Wallis para distribuições não normais. Estes testes devem também ser acompanhados pelas análises uni, bi e multivariada.

No caso dos mapeamentos obtidos, estes devem ser analisados com o *Countcolors package* do R, que permite encontrar os pixéis das imagens por abrangência de cores e através deste método, avaliar a distribuição das concentrações dos elementos que compõem as amostras estudadas, fazendo-se uma análise de sensibilidade entre valores de concentração, medidos em área, mínimos certos e máximos prováveis.

Recapitulando, o procedimento para a análise de amostras de solos e sedimentos, pode ser dividido em cinco fases principais:

1. Recolha das amostras e respectivo tratamento em laboratório (peneiração, moagem e elaboração de pastilhas);
2. Análise das amostras com o espectrómetro M4 TORNADO que inclui a análise por ponto múltiplo e os mapeamentos;
3. Tratamento dos dados obtidos com o espectrómetro através do programa que o acompanha;
4. Análise estatística dos dados obtidos após o seu tratamento no programa para validação de séries de dados de amostragem pontual e/ou;
5. Análise estatística dos dados de imagem para determinação de valores mínimos e máximos prováveis de ocorrência de elementos químicos.

O esquema da figura 8.1 apresenta o resumo da proposta de procedimento a efectuar para análise de amostras de solos e sedimentos, ou seja, amostras heterogéneas com recurso ao espectrómetro M4 TORNADO.

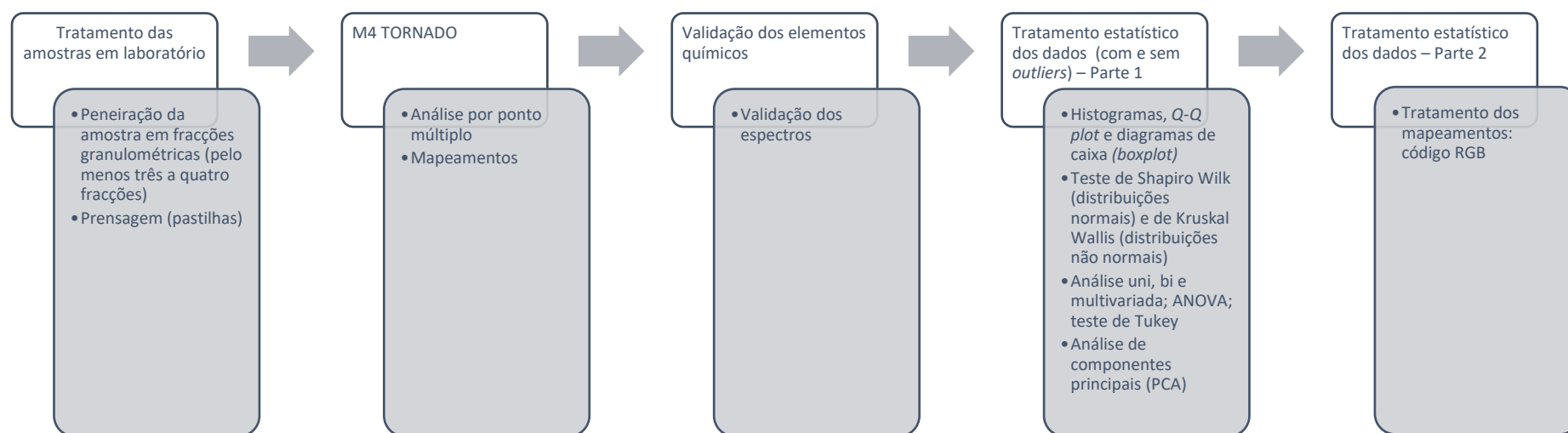


Figura 8.1 - Proposta de procedimento para análise de amostras heterogéneas no M4 TORNADO

Capítulo 9 – Considerações finais

Durante décadas, a μ -XRF de energia dispersiva possibilitou a análise de amostras de diversas proveniências em várias áreas, quer científicas, quer culturais. Apesar desta técnica ser extensivamente aplicada em solos, esta aplicação é apenas feita com recurso aos aparelhos portáteis. Como consequência, a técnica com equipamentos *benchtop* carece de estudos no que toca a amostras de solos e de sedimentos.

Aplicada semi-quantitativamente neste trabalho, esta técnica permitiu identificar e (semi) quantificar os elementos químicos presentes nas amostras de solo e de sedimentos recolhidas na área envolvente da antiga mina de São Domingos, em Mértola. No entanto, esta análise foi mais além, com o mapeamento dos elementos por fracção granulométrica e nas fracções moídas (TM) e “originais” (TQ), sendo sujeitas a prensagem para possibilitar a análise no M4 TORNADO.

O estudo das amostras com recurso ao M4 TORNADO englobou duas metodologias: a análise por ponto múltiplo (estudo dos elementos químicos a nível local/pontual) e mapeamento (estudo da distribuição dos elementos químicos a nível espacial).

A análise por ponto múltiplo (*Multiple Point Measurement*) dos grãos que formam a matriz das amostras, permite identificar e semi-quantificar os elementos. No entanto, devido ao carácter pontual desta análise, verifica-se uma variabilidade nos resultados, em particular no caso dos sedimentos. Quanto aos mapeamentos, estes permitem visualizar a distribuição espacial dos elementos na amostra por fracção granulométrica, a duas dimensões (2D).

Ainda que a análise tenha sido dificultada pela granularidade das amostras, mantida mesmo após moagem, bem como pela sua heterogeneidade, estas características geraram maior complexidade na selecção das séries de dados obtidas nas análises por ponto múltiplo, mas não no mapeamento. As complexidades geradas na primeira análise não são apenas

consequência do tipo de matriz das amostras, mas também do facto desta modalidade ser muito localizada, ou seja, está limitada à localização do ponto escolhido na matriz.

Os mapeamentos espaciais a 2D parecem possibilitar a obtenção de resultados mais fidedignos e representativos do caso de estudo. No caso particular em causa, parecem inclusivamente estar a evidenciar uma certa tendência de comportamentos distintos potencialmente e tendencialmente infinitos de certos elementos químicos à pequena escala ou à escala microscópica em solos naturais. Assim, recomenda-se a aplicação desta modalidade em estudos de solos e sedimentos mais específicos, nomeadamente os de natureza geoquímica, visto que permite obter um resultado mais realista das quantidades dos elementos, não limitando a análise a apenas um número de pontos, mas sim, permitindo a análise de uma área seleccionada na amostra. A única desvantagem encontrada ao utilizar este método é em termos temporais: a análise de uma pastilha tem duração superior a uma hora.

Nos levantamentos a efectuar é necessário ter em consideração o alcance do aparelho, o que faz com que seja muito provável a existência de outros elementos cujo equipamento utilizado não possui capacidade para analisar. É um importante factor a ter em conta, visto que se uma mesma amostra for analisada por equipamentos diferentes, os resultados poderão não ser idênticos, pelo que é crucial ter sempre em conta que os resultados obtidos num tipo de equipamento nem sempre são reproduzíveis integralmente noutros tipos, mas tal não significa necessariamente que esses resultados estejam incorrectos.

Os próprios filtros utilizados podem influenciar a análise, no sentido em que alguns elementos apenas são detectados na presença de um determinado filtro, à semelhança do que ocorreu com os elementos Ni, Ga e Y no presente trabalho, que apenas se manifestaram com o filtro AlTiCu. Para além disso, os elementos identificados necessitam de ser validados devido aos diversos artifícios que podem corromper os resultados (daí também a importância do uso do *software*).

Retomando os resultados dos mapeamentos, estes permitiram estudar a variabilidade e dispersão dos elementos por fracção granulométrica e por pastilha, verificando-se que a fracção moída é sempre muito semelhante à fracção < 250 µm. Mesmo em relação ao tal qual (TQ) esta não fica muito distante das distribuições encontradas na moagem. Por oposição, a fracção ≥ 2 mm é sempre a mais distinta, evidenciando aglomerações de quantidades dos elementos em determinados grãos, estando alguns completamente ausentes da matriz, como foi o caso flagrante do arsénio (As).

Nas amostras SD1 analisadas o manganês (Mn) é o elemento com menores percentagens de ocorrência em área por fracção. Seguem-se o níquel (Ni), o gálio (Ga), o arsénio (As) e o ítrio (Y). O Si ultrapassa todos os elementos em termos percentuais, sendo o elemento com maiores percentagens de ocorrência em área por fracção.

A demarcada presença do Fe resulta deste elemento se encontrar nos solos sob a forma de óxidos, presença esta corroborada pelos trabalhos de Quental *et al.*, 2002; Matos *et al.*, 2006a; Abreu *et al.*, 2009 e Santos *et al.*, 2011. Já a elevada presença de Si está, muito provavelmente, relacionada com a geologia local, nomeadamente pela presença de material litológico formado pelo mineral quartzo.

Entre amostras procurou-se verificar até que ponto existem diferenças por elemento químico. Este princípio foi aplicado nos resultados da análise por ponto múltiplo. Neste sentido, verificou-se através da análise de variância (ANOVA) que há variação das concentrações entre as classes granulométricas estudadas, para os elementos Si, K, Ni, Ga, Rb, Sr e Y. Para parâmetros com distribuições não normais, aplicou-se o teste de Kruskal-Wallis que evidenciou diferenças entre as concentrações do Ca, Mn, Fe e As por granulometria. Apenas o Al, Ti, Cu e Zn parecem não possuir diferenças muito significativas entre classes granulométricas. Os elementos com maior contribuição para as concentrações das amostras foram o Si, Fe e o Ga, sendo que os que menores contribuições apresentaram foram o Al, Ca e Ti.

Ao comparar as classes com o teste de Tukey, verificou-se que, no geral, e tal como seria de esperar, as menores diferenças entre as médias das concentrações residem nas granulometrias mais finas e as maiores nos grupos em que se comparam granulometrias finas com as mais grosseiras. Há, no entanto, excepções que parecem estar relacionadas com os elementos disponíveis com concentrações mais baixas.

Para o conjunto SD3 analisado com o filtro AlTiCu, os elementos Al, Si, K e Ga não apresentam grande variabilidade de concentrações entre granulometrias. O mesmo parece ocorrer para os restantes elementos identificados neste conjunto, com o excepção do Pb que apresenta variabilidade entre concentrações por granulometria. Neste conjunto foi concluído que apenas o Si e o Fe apresentam correlações entre ambos, estando em geral os restantes elementos razoavelmente bons ou fracamente correlacionados entre si.

Assim, de um modo geral, a variabilidade das percentagens dos elementos (em termos quantitativos mínimos e máximos) parece ser muito semelhante entre as fracções TM, TQ e <

250 μm . Porém, e idealmente, esta deve ser acompanhada pelo cálculo da proporção de cada fracção, em percentagem, no peso das amostras.

No Capítulo 7 foi também mencionada a forte correlação entre o Fe e o Ga. Esta correlação poderá estar relacionada com o facto do Ga apresentar semelhanças com o Fe^{3+} , podendo mesmo substituí-lo.

Os resultados do processamento dos mapeamentos através do código RGB parecem evidenciar que os mesmos são influenciados pela textura das amostras, pela história da génese das amostras, enquadramento geoquímico, bem como pela granulometria. Outro desafio consiste no próprio processo, que depende do utilizador para as conversões dos rácios das cores, pelo que seria ideal desenvolver um método automático, por exemplo, através do R, capaz de identificar os parâmetros automaticamente. Na ausência de um método automático, o tratamento pode variar, por isso, de imagem para imagem e por gradação de cores. No entanto, sempre que é possível deve aplicar-se o mesmo critério de busca (coordenadas RGB), sendo necessário, ainda assim, fazer o ajuste na gama RGB devido à gradação das cores e de acordo com os resultados da análise de *clustering*. Para além disso, as percentagens entre métodos (esférico, rectilíneo, duas cores, etc.) variam propositadamente de modo a dar uma maior sensibilidade entre valores de ocorrência mínimos e valores máximos prováveis.

Assim, nos mapeamentos, os métodos empregues para obtenção de percentagens de ocorrência mínima e máxima em área resultam sempre em valores a oscilar num intervalo de percentagens. Já na análise por ponto, as percentagens obtidas ficam limitadas ao número de pontos marcados que não corresponde a uma área.

Em todos os casos analisados, a fracção $\geq 2 \text{ mm}$ tende a destacar-se das restantes, ao evidenciar um comportamento distinto das demais classes, principalmente em relação às fracções mais finas (TM e $< 250 \mu\text{m}$). Parece também haver semelhanças entre as proporções das classes mais finas e o TQ. Mas, em geral, são evidenciadas discrepâncias entre as quantidades dos elementos medidas em área e a dispersão espacial para as diferentes classes granulométricas.

A metodologia de análise das imagens apresentada foi propositadamente desenvolvida em ambiente R no âmbito da presente dissertação. Ao contabilizar os pixéis por gradação de cores, é possível obter uma percentagem de ocorrência da possível quantidade máxima e mínima de um elemento presente na fracção. Esta metodologia tornou assim possível efectuar

uma análise das imagens não só qualitativa, mas igualmente de natureza quantitativa, ainda que com alguma incerteza associada ao processo de classificação desenvolvido.

Dentro desta metodologia, para os mapeamentos, seria interessante comparar os resultados obtidos com a análise à lupa binocular das fracções das amostras para identificação das fases minerais.

As restrições impostas pela presente pandemia limitaram a análise do número de amostras. Recorda-se que para além dos conjuntos SD1 e SD3, deveria ter sido analisado o conjunto SD2 porém, devido a estas razões não foi possível fazê-lo, tendo limitado também o número de amostras analisadas dentro dos conjuntos SD1 e SD3. Foi, no entanto, possível constatar as diferenças comportamentais entre o conjunto das amostras de solos e de sedimentos devido às suas naturezas diferentes, os grupos evidenciam comportamentos diferentes: os solos apresentam maior correlação entre elementos, ao passo que nos sedimentos esta correlação apenas ocorre entre os elementos Si e Fe, muito provavelmente por se tratarem de grãos de quartzo, visto que apesar do quartzo ser um mineral silicatado, este pode conter impurezas na forma de óxidos de Fe, evidenciado pelas cores dos grãos que não assumem cores apenas branco translúcido. Novamente esta característica pode ser comprovada através da análise por lupa binocular.

A modalidade de mapeamento aplicada às amostras SD1, revelou grande capacidade no estudo da distribuição espacial dos elementos que compõem as amostras, em termos da sua percentagem de ocorrência em área. Devido a este benefício, o M4 TORNADO constitui um valioso instrumento para análise de amostras heterogéneas, ainda que apresente alguns desafios, principalmente no caso da análise por ponto múltiplo, devido aos motivos supramencionados.

É neste contexto que os mapeamentos aplicados a solos e sedimentos tenderão a fornecer dados mais realistas, ainda que as quantificações sejam realizadas em área, a 2D, sendo de referir que a interpretação conjunta de imagens a 2D para estimação de teores constitui actualmente uma área de investigação emergente (Négrel *et al.*, 2018; Buchmann *et al.*, 2020).

Ainda dentro deste contexto, seria igualmente interessante desenvolver um modelo matricial (numérico) no R, capaz de associar as percentagens de ocorrência dos elementos aos seus teores, sem necessidades de ajustes manuais de parâmetros (como no caso da análise por pixéis do tipo RGB), através das imagens dos mapeamentos dos elementos.

Referências bibliográficas

Abreu, M. M.; Tavares, M. T. & Batista, M. J. (2008) Potential use of *Erica andevalensis* and *Erica australis* in phytoremediation of sulphide mine environments: São Domingos, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 96(2-3), 210–222. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2007.04.007>

Abreu, M. M.; Santos, E. S.; Magalhães, M. C. F. & Nabais, C. (2009) Fases portadoras do arsénio em solos da área mineira de São Domingos e em solos não contaminados do Pomarão e Serra do Caldeirão. *Revista de Ciências Agrárias*, 32(1), 155-169. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.5/1451> [acedido a 3 de Março de 2020]

Abreu, M. M.; Santos, E. S.; Magalhães, M. C. F. & Batista, M. J. (2012) São Domingos Mine Wastes Phytostabilization Using Spontaneous Plant Species. In: 9th International Symposium on Environmental Geochemistry on Aveiro, 15th – 21st July 2012. *Field Guidebook: Multidisciplinary contribution for environmental characterization and improvement at the S. Domingos mining site*. Coord. Maria João Batista, pp. 42-49. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.9/1777> [acedido a 10 de Março de 2020]

Abu-Elsaoud A.M. & Abdel-Azeem A.M. (2020) Light, Electromagnetic Spectrum, and Photostimulation of Microorganisms with Special Reference to Chaetomium. In: Abdel-Azeem, A. (Ed.) *Recent Developments on Genus Chaetomium*, 377-393. Fungal Biology. Springer, Cham. DOI: [10.1007/978-3-030-31612-9_14](https://doi.org/10.1007/978-3-030-31612-9_14)

Adamovic, M.; Branger, F.; Braud, I. & Kralisch, S. (2016) Development of a data-driven semi-distributed hydrological model for regional scale catchments prone to Mediterranean flash floods. *Journal of Hydrology*, 541 (Part A), 173-189. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.03.032>

Almodóvar, G. R.; Yesares, L.; Sáez, R.; Toscano, M.; González, F. & Pons, J. M. (2019) Massive Sulfide Ores in the Iberian Pyrite Belt: Mineralogical and Textural Evolution. *Minerals*, 9 (11), 653. DOI: [10.3390/min9110653](https://doi.org/10.3390/min9110653)

Alvarenga, P.; Palma, P.; de Varennes, A.; Cunha-Queda, A. C. (2012) A contribution towards the risk assessment of soils from the São Domingos Mine (Portugal): Chemical, microbial and ecotoxicological indicators. *Environmental Pollution*, 161, 50-56. DOI: [10.1016/j.envpol.2011.09.044](https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.09.044)

Álvarez-Valero, A. M.; Pérez-López, R.; Matos, J.; Capitán, M. A.; Nieto, J. M. Sáez, R.; Delgado, J. & Caraballo, M. (2008) Potential environmental impact at São Domingos mining district (Iberian Pyrite Belt, SW Iberian Peninsula): evidence from a chemical and mineralogical characterization. *Environmental Geology*, 55(8), 1797-1809. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00254-007-1131-x>

Anawar, H. M.; Freitas, M. C.; Canha, N.; Santa Regina, I. (2011) Arsenic, antimony, and other trace element contamination in a mine tailings affected area and uptake by tolerant plant species. *Environmental Geochemistry and Health*, 33(4), 353-362. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10653-011-9378-2>

Andráš, P.; Matos, J. X.; Turisová, I.; Batista, M. J.; Kanianska, R. & Kharbush, S. (2018) The interaction of heavy metals and metalloids in the soil–plant system in the São Domingos mining area (Iberian Pyrite Belt, Portugal). *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 20615-20630. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-018-2205-x>

Anjos, M. J dos; Lopes, R. T.; Jesus, E. F. O. de; Assis, J. T.; Cesareo, R. & Barradas, C. A. A. (2000) Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55(7), 1189-1194. DOI: [10.1016/S0584-8547\(00\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(00)00165-8)

Arenas-Lago, D.; Santos, E. S.; Carvalho, L. C.; Abreu, M. M. & Andrade, M. L. (2018) *Cistus monspeliensis* L. as a potential species for rehabilitation of soils with multielemental

contamination under Mediterranean conditions. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(7), 6443–6455. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0957-3>

Baigrie, B. S. (2002) Making the Invisible Visible: Röntgen's Mysterious X Rays. *Optics & Photonics News*, 13(1), 40-43. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/239553663_Rontgen%27s_Mysterious_X_Rays [acedido a 1 de Junho de 2020]

Batista, M. J. (2000) Environmental state in the Portuguese test site: S. Domingos Mine: Past and Present. In: *MINEO Project*. Disponível em: <http://www.cemsd.pt/node/2439> [acedido a 25 de Junho de 2020]

Bertani, A.; Di Paola, G.; Russo, E. & Tuzzolino, F. (2018) How to describe bivariate data. *Journal of Thoracic Disease*, 10(2), 1133–1137. DOI: 10.21037/jtd.2018.01.134

Betz, J. M.; Brown, P. N. & Roman, M. C. (2011) Accuracy, precision, and reliability of chemical measurements in natural products research. *Fitoterapia*, 82(1), 44-52. DOI: [10.1016/j.fitote.2010.09.011](https://doi.org/10.1016/j.fitote.2010.09.011)

Bruker Nano GmbH (2015) M4 TORNADO: High performance Micro-XRF spectrometer. DOC-B81-EXS004. Disponível em: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/mXRF/Brochures/Bro_m4_tornado_8p_en_rev3_3_lores.pdf [acedido a 3 de Março de 2020]

Bruker AXS GmbH (2016) Introduction to X-ray Fluorescence Analysis (XRF): Fundamental Principles, Instrumentation. Disponível em: <https://pdf4pro.com/cdn/introduction-to-x-ray-fluorescence-xrf-my-brucom-432085.pdf> [acedido a 31 de Maio de 2020]

Buchmann, M.; Borowski, N.; Leißner, T.; Heinig, T.; Reuter, M. A.; Friedrich, B. & Peuker, U. A. (2020) Evaluation of Recyclability of a WEEE Slag by Means of Integrative X-Ray Computer Tomography and SEM-Based Image Analysis. *Minerals*, 10 (4), 309. DOI: <https://doi.org/10.3390/min10040309>

Caetano, T. (2018) *Estudo de Otimização da Técnica XRF para Identificação de Ligas Metálicas em Partículas de Motores*. Dissertação em Engenharia Química e Bioquímica. Faculdade de

Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10362/52588> [acedido a 30 de Maio de 2020]

Candeias, C. (2008) *Caracterização ambiental da zona envolvente à área mineira de Aljustrel*. Dissertação em Engenharia Geológica. Universidade de Aveiro, Departamento de Geociências. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10773/2738> [acedido a 26 de Maio de 2020]

Carvalho, L. de (2018) *Influência da Acção do Homem no Ambiente e Estratégias de Recuperação de Paisagens Mineiras Proposta de Projecto Paisagístico para uma Vertente da Mina de São Domingos*. Dissertação em Arquitectura Paisagista. Instituto Superior de Agronomia, Universidade de Lisboa. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.5/17969> [acedido 5 de Fevereiro de 2020]

Carvalho, M. L.; Pessanha, S.; Manso, M.; Guilherme, A.; Gil, M.; Marques, J. P.; Cabaço, M. I.; Caldeira, S.; Marques, A. & Seruya, A. I. (2010) A Física vai ao Museu. *Sociedade Portuguesa de Física*, 33(1), 8-10. Disponível em: <https://www.spf.pt/magazines/GFIS/25/article/69/pdf> [acedido a 12 de Março de 2020]

Center for Applied Isotope Studies, University of Georgia (2019) *Analytical Background: X-ray Fluorescence Phenomenon*. Disponível em: http://cais.uga.edu/wp-content/uploads/2019/01/XRF_Background.pdf [acedido a 5 de Maio de 2020]

Chavent, M.; Kuentz-Simonet, V.; Labenne, A. & Saracco, J. (2015) Multivariate analysis of mixed data: The PCA mix data R package. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/268525214_Multivariate_analysis_of_mixed_type_data_The_PCAmixdata_R_package [acedido 19 de Agosto 2020]

Costa, H. (2019) *Ensaaios Mecânicos*. Rio de Janeiro, SESES. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/335639923_Ensaaios_Mecanicos [acedido a 3 de Março de 2020]

Dahiru, T. (2008) P-value, a true test of statistical significance? A cautionary note. *Annals of Ibadan Postgraduate Medicine*, 6(1), 21–26. DOI: [10.4314/aipm.v6i1.64038](https://doi.org/10.4314/aipm.v6i1.64038)

FitzGerald, S.; Chaurand, P. & Rose, J. (2006) X-ray fluorescence micro-analysis for environmental science. *Spectroscopy Europe*, 18(5), 36-37. Disponível em:

<https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/XRay/SpecEuropeVol182006.pdf> [acedido a 3 de Julho de 2020]

Flora, S. (2015) Arsenic: Chemistry, Occurrence, and Exposure. In: Flora, S. J. S. (Ed.), *Handbook of Arsenic Toxicology*, pp. 1-49. London, U. K.: Academic Press. DOI: [10.1021/es0351342](https://doi.org/10.1021/es0351342)

Flude, S.; Haschke, M. & Storey, M. (2017) Application of benchtop micro-XRF to geological materials. *Mineralogical Magazine*, 81(4), 923–948. DOI: [10.1180/minmag.2016.080.150](https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.150)

Foley, N.K.; Jaskula, B.W.; Kimball, B.E. & Schulte, R.F. (2017) Gallium. In: Chap. H of Schulz, K.J.; DeYoung, J.H. Jr; Seal, R.R., II & Bradley, D.C. (Eds.), *Critical mineral resources of the United States - Economic and environmental geology and prospects for future supply*. U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, H1-H35. DOI: <https://doi.org/10.3133/pp1802H>

Friedman, H. & Birks, L. S. (1948) A Geiger Counter Spectrometer for X-Ray Fluorescence Analysis. *Review of Scientific Instruments*, 19(5), 323-330. DOI: [10.1063/1.1741258](https://doi.org/10.1063/1.1741258)

Gauthier, T. D. & M. E. Hawley (2015) Statistical Methods. In: Murphy, B. & Morrison, R. (Eds.) *Introduction to Environmental Forensics*, pp. 99-148. Academic Press, 3rd edition. DOI: 10.1016/C2012-0-01202-1

Gibbons, J. D. & Chakraborti, S. (2011) Nonparametric Statistical Inference. In: Lovric, M. (Eds.) *International Encyclopedia of Statistical Science*, pp. 977-979. Berlin: Springer. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-642-04898-2_420

Gonçalves, M. A. & Mateus, A. (2019) Delimiting geochemical anomalies in the exploration of covered deposits with multifractal methods and using stream sediment data from the Iberian Pyrite Belt, Southwest Iberia. *Ore Geology Reviews*, 112, 15 pp. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103018>

Hall, M. (2016) X-ray Fluorescence-Energy Dispersive (ED-XRF) and Wavelength Dispersive (WD-XRF) Spectrometry. In: Hunt, A. (Ed.), *The Oxford Handbook of Archaeological Ceramic Analysis*. Oxford University Press. DOI: 10.1093/oxfordhb/9780199681532.013.21

Haschke, M. (2014) *Laboratory Micro-X-Ray Fluorescence Spectroscopy*. Series in Surface Sciences, vol. 55, London, U.K.: Springer. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-04864-2>

Haschke, M. (2015) Analytical performance of the M4 TORNADO. In: Bruker Nano GmbH, *Lab Report XRF 442*. Disponível em: https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/mXRF/LabReports/LR_m4_tornado_xrf_442_analyt_perform_rev1_1_lores.pdf [acedido a 15 de Abril de 2020]

Haynes W. (2013) Tukey's Test. In: Dubitzky W. *et al.* (Eds.), *Encyclopedia of Systems Biology* (pp. 2303-2304). New York: Springer. DOI: 10.1007/978-1-4419-9863-7_1212

Hoefsloot, H. C. J.; Vis, D. J.; Westerhuis, J. A.; Smilde, A. K. & Jansen, J. J. (2009) Multiset Data Analysis: ANOVA Simultaneous Component Analysis and Related Methods. In: *Comprehensive Chemometrics: Chemical and Biochemical Data Analysis*, 2, 453-472. Amsterdam: Elsevier. DOI: [10.1016/B978-044452701-1.00054-5](https://doi.org/10.1016/B978-044452701-1.00054-5)

Humayun, M. (2016) Gallium. In: White, W. (Ed.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Encyclopedia of Earth Sciences Series. Springer, Cham. DOI: https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_246-1

Husson, F.; Josse, J.; Le, S. & Mazet, J. (2020) Package 'FactoMineR': Multivariate Exploratory Data Analysis and Data Mining. *CRAN Project*. Disponível em: <https://cran.r-project.org/web/packages/FactoMineR/FactoMineR.pdf> [acedido a 1 de Agosto de 2020]

Ichikawa, S. & Nakamura, T. (2016) Solid Sample Preparations and Applications for X-Ray Fluorescence Analysis. In: Meyers, R. A. (Ed.), *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, pp. 1-22. DOI: 10.1002/9780470027318.a9562

Isaac, E.; Maitera, O. N.; Donatus, R.; Riki, Y. E.; Yerima, E. A.; Tadzabia, K. & Joseph, B. (2019) Energy dispersive X-Ray fluorescence determination of minor and major elements in soils of Mambilla Plateau Northeastern Nigeria. *Journal of Environmental Chemistry and Ecotoxicology*, 11(2), 22-28. DOI: [10.5897/JECE2018.0442](https://doi.org/10.5897/JECE2018.0442)

Jenkins, R., Gould, R.W., & Gedcke, D. (1995) *Quantitative X-ray spectrometry* (2nd ed.). Boca Raton: CRC Press, 504 pp. DOI: [10.1201/9781482273380](https://doi.org/10.1201/9781482273380)

Kéry, M. (2010) *Introduction to WinBUGS for Ecologists. A Bayesian Approach to Regression, Anova, Mixed Models, and Related Analyses*. Academic Press, pp. 115-139. DOI: [10.1016/C2009-0-30639-X](https://doi.org/10.1016/C2009-0-30639-X)

Kramar, U. (1999) X-Ray Fluorescence Spectrometers. In: Lindon, J.; Tranter, G. & Holmes, J., Eds. (2000), *Encyclopaedia of Spectroscopy and Spectrometry*. Academic Press, pp. 2467-2477. Disponível em: <https://www.scribd.com/document/444178706/Kramar-1999> [acedido a 5 de Fevereiro de 2020]

Lane, D. (2013) All Pairwise Comparisons Among Means. In: Lane, D. (Ed.), *Introduction to Statistics*. Online Edition, pp. 416-525. Disponível em: <https://open.umn.edu/opentextbooks/textbooks/introduction-to-statistics> [acedido a 8 de Abril de 2020]

Laneiro, C. (2012) *Avaliação da biodisponibilidade de metais em solos contaminados por actividades minerais: métodos químicos, bioquímicos e ecotoxicológicos*. Dissertação em Engenharia do Ambiente, Instituto Politécnico de Beja, Escola Superior Agrária. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.26/3945> [acedido a 5 de Fevereiro de 2020]

L'Annunziata, M. F. (2003) Nuclear radiation, its interaction with matter and radioisotope decay, pp. 1-121. In: *Handbook of Radioactivity Analysis* (Second Edition), New York: Academic Press, 1326 pp.

Longoni, A. & Fiorini, C. (2006) Radiation Interaction, Signal Generation. In: Beckhoff *et al.* (Eds.), *Handbook of Practical XRF Analysis*. Berlim: Springer, p. 204. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-540-36722-2>

Luz, F.; Mateus, A.; Matos, J.X. & Gonçalves, M. A. (2014) Cu- and Zn-Soil Anomalies in the NE Border of the South Portuguese Zone (Iberian Variscides, Portugal) Identified by Multifractal and Geostatistical Analysis. *Natural Resources Research*, 23, 195-215. DOI: [10.1007/s11053-013-9217-5](https://doi.org/10.1007/s11053-013-9217-5)

Mano, R. (2015) Metais pesados em solos portugueses. In: 3º Colóquio do INIAV, Ano Internacional dos Solos: *Fertilidade do Solo e Nutrição das Plantas*. Oeiras, 22 de Setembro de 2015. Disponível em:

http://www.inia.pt/fotos/editor2/5_metalis_pesados_solos_raquelmano.pdf [acedido a 5 de Fevereiro 2020]

Marguí, E. & Grieken, R. van (2013) State-of-the-art X-ray Fluorescence Instrumentation. *Petro Industry News*, pp. 16-18. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/260266717_State-of-the-art_of_X-ray_fluorescence_instrumentation_for_chemical_analysis [acedido a 31 de Maio de 2020]

Márquez-García, B.; Pérez-López, R.; Ruíz-Chancho, M. J.; López-Sánchez, J. F.; Rubio, R.; Abreu, M. M.; Nieto, J. M. & Córdoba, F. (2012) Arsenic speciation in soils and *Erica andevalensis* Cabezudo & Rivera and *Erica australis* L. from São Domingos Mine area, Portugal. *Journal of Geochemical Exploration*, 119-120, 51-59. DOI: [10.1016/j.gexplo.2012.06.012](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.06.012)

Martín-Crespo, T.; Gómez-Ortiz, D. & Martín-Velázquez, S. (2019) Geoenvironmental Characterization of Sulfide Mine Tailings. In: Mazadiego, F. L. (Ed.), *Applied Geochemistry with Case Studies on Geological Formations, Exploration Techniques and Environmental Issues*, pp. 1-15. DOI: 10.5772/intechopen.84795

Martins, L. (2012) *Mineral Resources of Portugal*. Lisboa, Direcção Geral de Energia e Geologia. Disponível em: www.dgeg.gov.pt [acedido a 3 de Maio de 2020]

Martins, L. (2019) *X-ray fluorescence analysis using a standardless method*. Dissertação em Engenharia Física. Faculdade de Ciências e de Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10362/90891> [acedido a 14 de Agosto de 2020]

MIT - Massachusetts Institute of Technology, Department of Mathematics (2015) *The Shapiro-Wilk and related tests for normality*. Disponível em: <https://math.mit.edu/~rmd/465/shapiro.pdf> [acedido a 25 de Abril de 2020]

Matos, J. X.; Pereira, Z.; Oliveira, V. & Oliveira, J. T. (2006a) The geological setting of the São Domingos pyrite orebody, Iberian Pyrite Belt. In: *VII Congresso Nacional de Geologia*, Estremoz, Un. Évora, Portugal, pp. 283-286. Disponível em: www.socgeol.org [acedido a 7 de Junho de 2020]

Matos, J. X.; Soares, S. & Claudino, C. (2006b) Caracterização Geológica-geotécnica da corta da mina de São Domingos, FPI. In: *X Congresso Nacional de Geotecnia*, SPG/UNL, 3, 741-752.

Disponível

em:

[https://geomuseu.ist.utl.pt/OG2009/Documentos%20Complementares/Congresso%20Geotecnia%20\(resumos\)/Congresso_Actas%20\(D\)/Volume%203/V3-10.pdf](https://geomuseu.ist.utl.pt/OG2009/Documentos%20Complementares/Congresso%20Geotecnia%20(resumos)/Congresso_Actas%20(D)/Volume%203/V3-10.pdf) [acedido a 26 de Maio de 2020]

Matos, J. X.; Pereira, Z.; Batista, M. J.; Oliveira, D. (2012) São Domingos Mining Site – Iberian Pyrite Belt. In: *9th International Symposium on Environmental Geochemistry*, Aveiro, 15th – 21st July 2012, pp. 7-12. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.9/1773> [acedido a 7 de Junho de 2020]

Mishra, P.; Pandey, C.; Singh, U.; Gupta, A.; Sahu, C. & Keshri, A. (2019) Descriptive Statistics and Normality Tests for Statistical Data. *Annals of Cardiac Anaesthesia*, 22(1), 67-72. DOI: [10.4103/aca.ACA_157_18](https://doi.org/10.4103/aca.ACA_157_18)

Nagata, N.; Bueno, M. I. & Peralta-Zamora, P. G. (2001) Métodos matemáticos para correção de interferências espectrais e efeitos interelementos na análise quantitativa por fluorescência de raios-x. *Química Nova*, 24(4), 531-539. DOI: [10.1590/S0100-40422001000400015](https://doi.org/10.1590/S0100-40422001000400015)

Nayak, P.; Mukherjee, A.; Pandit, E. & Pradhan, S. (2018) Application of Statistical Tools for Data Analysis and Interpretation in Rice Plant Pathology. *Rice Science*, 25(1), 1-18. DOI: [10.1016/j.rsci.2017.07.001](https://doi.org/10.1016/j.rsci.2017.07.001)

Négrel, P.; Ladenberger, A.; Reimann, C.; Birked, M. & Sadeghi, M. (2018) Distribution of Rb, Ga and Cs in agricultural land soils at European continental scale (GEMAS): Implications for weathering conditions and provenance. *Chemical Geology*, 479, pp. 188–203. DOI: [10.1016/j.chemgeo.2018.01.009](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.01.009)

Oliveira, J. T. & Matos, J. X. (2004) O caminho de ferro da Mina de S. Domingos ao Pomarão: um percurso geo-educacional na Faixa Piritosa Ibérica. *XXIV Encontro de Prof. de Geociências da Assoc. Portuguesa de Geólogos*, Beja, 19 pp. – PARTE A. Disponível em: <http://www.roteirodeminas.pt/upload/processos/d017692.pdf> [acedido a 26 de Maio de 2020]

Oliveira, J. T. & Silva, J. B. (2007). Notícia explicativa da Folha 46-D Mértola. Departamento de Geologia, INETI, Lisboa. Disponível em: https://geoportal.ineg.pt/pt/dados_abertos/cgp50k/ [acedido a 5 de Fevereiro de 2020]

Oliveira, J. T.; Pereira, Z.; Matos, J. & Fernandes, P. (2007) Palynostratigraphic research in the South Portuguese Zone: the Santa Iria, Mina de São Domingos mine and Azenhas (Guadiana River) Sections. In: Palynostratigraphic contributions to the understanding of the Ossa Morena and south Portuguese zone geology. CIMP Lisbon'07 Joint Meeting of Spores/Pollen and Acritarch Subcommissions, Portugal. Post meeting Field-trip 27-28 September 2007. Lisboa: LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia, pp. 30-32. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.1/5214> [acedido a 11 de Agosto de 2020]

Oliveira, D. (2018) *A visitor's guide to de São Domingos Mine/Guia de visita à Mina de São Domingos*. LNEG. DOI: [10.13140/RG.2.2.24745.90726](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.24745.90726)

Oyedotun, T. D. (2018) X-ray fluorescence (XRF) in the investigation of the composition of earth materials: a review and an overview. *Geology, Ecology, and Landscapes*, 2(2), 148-154. DOI: [10.1080/24749508.2018.1452459](https://doi.org/10.1080/24749508.2018.1452459)

Pelica, J. (2017) *Fitorremediação em solos contaminados com arsénio, por duas espécies de Eucalyptus (Eucalyptus globulus Labill e Eucalyptus nitens Deane & Maiden)*. Dissertação em Ambiente e Sustentabilidade. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10362/29480> [acedido a 5 de Fevereiro de 2020].

Pérez-López, R.; Delgado, J.; Nieto, J.M. & Márquez-García, B. (2010) Rare earth element geochemistry of sulphide weathering in the São Domingos mine area (Iberian Pyrite Belt): a proxy for fluid-rock interaction and ancient mining pollution. *Chemical Geology*, 276(1-2), 29-40. DOI: [10.1016/j.chemgeo.2010.05.018](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.05.018)

Pessanha, S.; Samouco, A.; Adão, R.; Carvalho, M. L.; Santos, J. P. & Amaro, P. (2017) Detection limits evaluation of a portable energy dispersive X-ray fluorescence setup using different filter combinations. *X-Ray Spectrometry*, 46, 102-106. DOI: 10.1002/xrs.2737

Pinho, C.; Fonseca, R.; Martins, L.; Dias, N. (2014) Avaliação geoquímica de ambientes contaminados pela extração mineira em duas distintas regiões geológicas e climáticas. In: IX CNG/2º CoGePLiP, Porto. Comunicações Geológicas. 101, Especial II, 1043-1046. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10174/17892> [acedido a 5 de Fevereiro de 2020]

Quental, L.; Abreu, M. M.; Oliveira, V.; Sousa, P.; Batista, M. J.; Brito, G.; Vairinho, M.; Sousa, J. & Martins, L. (2002b) Imagens hiperespectrais para avaliação e monitorização ambiental em

áreas mineiras: resultados preliminares do projecto MINEO na Mina de São Domingos, Alentejo. In: Brandão, J. (Ed.), *Actas do Congresso Internacional sobre Património Geológico e Mineiro*, Museu Geológico e Mineiro de Lisboa, Beja, pp. 583-595. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/235618330_Imagens_hiperespectrais_para_avaliacao_e_monitorizacao_ambiental_em_areas_mineiras_resultados_preliminares_do_projecto_MINEO_na_Mina_de_Sao_Domingos_Alentejo [acedido a 17 de Março de 2020]

Ramos, H. (1996) Röntgen e a Medicina. *Revista da Sociedade Portuguesa de Medicina Interna*, 3 (4): 250-256. Disponível em: https://www.spmi.pt/revista/vol03/vol03_n4_1996_250-256.pdf [acedido a 1 de Junho de 2020]

Razali, N. & Wah, Y. (2011) Power comparisons of Shapiro-Wilk, Kolmogorov-Smirnov, Lilliefors and Anderson-Darling tests. *Journal of Statistical Modeling and Analytics*, 2(1), 21-33. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/267205556_Power_Comparisons_of_Shapiro-Wilk_Kolmogorov-Smirnov_Lilliefors_and_Anderson-Darling_Tests [acedido a 19 de Agosto 2020]

Rodrigues, E. S.; Gomes, M. H.; Duran, N. M.; Cassanji, J. G.; Cruz, N. M. da; Neto, A. S.; Savassa, S. M.; Almeida, E. de & Carvalho, H. W. (2018) Laboratory Microprobe X-Ray Fluorescence in Plant Science: Emerging Applications and Case Studies. *Frontiers in Plant Science*. 9, article 1588. DOI: [10.3389/fpls.2018.01588](https://doi.org/10.3389/fpls.2018.01588)

Salgueiro, L. (1995) Descoberta e natureza dos Raios X. *Gazeta de Física*, 18(3), 2-7. Disponível em: <https://www.spf.pt/magazines/GFIS/404/article/1208/pdf> [acedido a 5 de Fevereiro de 2020]

Santos, E. S.; Abreu, M. M.; Ferreira, M. B.; Magalhães, M. C. F. (2010) Disponibilidade de Cu, Pb e Zn nas áreas mineiras de Canal Caveira e São Domingos - Faixa Piritosa Ibérica. *Revista de Ciências Agrárias*, 33(1), 358-366. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.5/2710> [acedido a 5 de Fevereiro de 2020]

Santos, E.; Ferreira, M. & Abreu, M. M. (2011) Contribuição de *Cistus ladanifer* L. e *Cistus salviifolius* L. na recuperação de áreas mineiras da Faixa Piritosa Ibérica. *Revista de Ciências Agrárias*, 34(2), 21-31. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.5/5002> [acedido a 17 de Março de 2020]

Santos, E.; Abreu, M. M.; Nabais, C. & Magalhães, C. (2012) Trace element distribution in soils developed on gossan mine wastes and *Cistus ladanifer* L. tolerance and bioaccumulation. *Journal of Geochemical Exploration*, 123, 45-51. DOI: [10.1016/j.gexplo.2012.05.006](https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2012.05.006)

Santos, E.; Abreu, M. M. & Macías, F. (2014) Fitorremediação assistida e combinada de escombrelas de pirite e gossan da mina de São Domingos. In: Macías, F.; Díaz-Raviña, M. & Barral, M. T. (Eds.), Retos e y oportunidades en la Ciencia del Suelo. VI Congreso Ibérico de la Ciencia del Suelo, Santiago de Compostela. Disponível em <https://www.secs.com.es/wp-content/uploads/2014/07/Retos-y-Oportunidades-en-las-Ciencias-del-Suelo.pdf> [acedido a 5 de Fevereiro de 2020]

Santos, E. S; Abreu, M. M.; Varennes, A. & Magalhães, M. C. (2015) Atividade enzimática em solos de mina vegetalizados com diferentes espécies de *Cistus*. In: LNEG (Ed.), Livro de Resumos, pp. 202-205. X Congresso Ibérico de Geoquímica, XVIII Semana de Geoquímica, Lisboa, 19 a 23 de Outubro. Disponível em: http://xcig.lneg.pt/CIG2015_files/XCIG2015_Livro_de_Resumos.pdf [acedido a 5 de Fevereiro de 2020]

Santos, E.; Balseiro-Romero, M.; Abreu, M. M. & Macías, F. (2016) Qualidade de produtos derivados de *Lavandula pedunculata* crescendo em solos da área mineira de São Domingos. In: Sociedade Portuguesa da Ciência do Solo SPCS (Ed.), pp. 321-324. *Solos e Água: Fontes (esgotáveis) de Vida e de Desenvolvimento*. Livro de Atas, 419 pp. VII Congresso Ibérico das Ciências do Solo (CICS 2016) e VI Congresso Nacional de Rega e Drenagem, Instituto Politécnico de Beja, de 13 a 15 de Setembro de 2016. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/313604935_Qualidade_de_productos_derivados_de_Lavandula_pedunculata_crescendo_em_solos_da_area_mineira_de_Sao_Domingos [acedido a 17 de Março de 2020]

Scott, D. (2003) Quantile-Quantile (Q-Q) Plots. In: Lane, D. (Ed.), *Introduction to Statistics*. Online Edition, pp. 273-288. Disponível em: <https://open.umn.edu/opentextbooks/textbooks/introduction-to-statistics> [acedido a 8 de Abril de 2020]

Sitko, R. & Zawisza, B. (2012) *Quantification in X-Ray Fluorescence Spectrometry*, S. K. Sharma, Ed. IntechOpen, pp. 137-162. DOI: [10.5772/29367](https://doi.org/10.5772/29367)

SPECTRO (2020) *XRF Explained: The Fundamentals of XRF*. Disponível em: <https://www.spectro.com/xrf-principle> [acedido a 3 de Julho de 2020]

Streiner, D. L. & Norman, G. R. (2006) "Precision" and "Accuracy": Two Terms That Are Neither. *Journal of Clinical Epidemiology*, 59(4), 327-330. DOI: [10.1016/j.jclinepi.2005.09.005](https://doi.org/10.1016/j.jclinepi.2005.09.005)

STHDA - Statistical tools for high-throughput data analysis (2017) *Principal Component Methods in R: Practical Guide*. Disponível em: <http://www.sthda.com/english/articles/31-principal-component-methods-in-r-practical-guide/112-pca-principal-component-analysis-essentials/> [acedido a 17 de Agosto de 2020]

Sudarshan, M.; Ram, S. S.; Majumdar, S.; Maity, J. P.; Ray, J. G. & Chakraborty, A. (2011) Energy-dispersive X-ray fluorescence - A tool for interdisciplinary research. *PRAMANA – Journal of Physics*, 76(2), 241-247. DOI: [10.1007/s12043-011-0030-6](https://doi.org/10.1007/s12043-011-0030-6)

Tavares, M. T.; Abreu, M. M.; Vairinho, M. M.; Sousa, A. J. & Quental, L. M. (2009) Comportamento geoquímico de alguns elementos vestigiais na envolvente das Minas de S. Domingos, Alentejo: áreas da Tapada e do Telheiro. *Revista de Ciências Agrárias*. 32 (1), 182-194. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10400.9/736> [acedido a 3 de Março de 2020]

Van der Snickt, G. (2012) *James Ensor's Pigments studied by means of portable and Synchrotron Radiation-based X-ray Techniques: Evolution, Context and Degradation*. Associatie Universiteit en Hogescholen Antwerpen Associatiefaculteit Kunsten, 254 pp. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/233135686_James_Ensor's_Pigments_studied_by_means_of_portable_and_Synchrotron_Radiation-based_X-ray_Techniques_Evolution_Context_and_Degradation [acedido a 7 de Agosto de 2020]

Venables, W. N.; Smith, D. M. & the R Core Team (2020) *An Introduction to R: Notes on R, A Programming Environment for Data Analysis and Graphics*. Version 4.0.2 (2020-06-22). Disponível em: <https://cran.r-project.org/doc/manuals/r-release/R-intro.pdf> [acedido a 3 de Março de 2020]

Viken Detection (2019) *XRF Technology and Markets*. Disponível em: <https://www.heuresistech.com/company/xrf-technology> [acedido a 15 de Julho de 2020]

Watts, J. C.; King, J. L.; Dyar, M. D.; Ytsma, C.; Bleacher, J.; McAdam, A.; Hurowitz, J. & Young, K. (2018) Filter selection for analysis of geological samples with handheld Bruker Tracer XRF. In:

49th Lunar and Planetary Science Conference 2018 (LPI Contrib. No. 2083). Disponível em: <https://www.hou.usra.edu/meetings/lpsc2018/pdf/1169.pdf> [acedido a 15 de Abril de 2020]

Weller, H. (2019) *Introduction to countcolors package*. Disponível em: <https://cran.r-project.org/web/packages/countcolors/vignettes/Introduction.html> [consultado a 25 de Novembro de 2020]

West, M.; Ellis, A. T.; Potts, P. J.; Streli, C.; Vanhoof, C.; Wegrzynek, D. & Wobrauschek, P. (2010) Atomic spectrometry update – X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25(10), 1503-1545. DOI: [10.1039/C005501H](https://doi.org/10.1039/C005501H)

Yao, M.; Wang, D. & Zhao, M. (2015) Element Analysis Based on Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence. *Advances in Materials Science and Engineering*, 7 pp. DOI: [10.1155/2015/290593](https://doi.org/10.1155/2015/290593)

Zhang, H. (2006) *Retention and Transport of Arsenic in Soils*. LSU Doctoral Dissertation, Louisiana State University. Disponível em: https://digitalcommons.lsu.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=4193&context=gradschool_dissertations [acedido a 25 de Agosto de 2020]

Anexos

Anexo I – Tabelas originais (SD1 e SD3)

- SD1 (TQ)

Ref	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-1(TQ)FL-1	17,67	63,06	3,64	1,81	1,74	0,202	11,71		0,042	0,056		0,029	0,012	0,038	
SD1-1(TQ)FL-2	16,62	57,51	6,38	2,85	2,09	0,254	12,87		0,023	0,061		0,041	0,031	0,067	
SD1-1(TQ)FL-3	20,18	50,00	5,00	1,37	1,84	0,295	21,02		0,029	0,084		0,040	0,046	0,054	
SD1-1(TQ)FL-4	17,50	43,27	4,05	2,32	3,48	0,300	28,78		0,032	0,076		0,045	0,032	0,084	
SD1-2(TQ)FL-1	12,90	46,03	7,24	18,47	2,21	1,33	10,82		0,040	0,089		0,044	0,033	0,070	
SD1-2(TQ)FL-2	16,16	41,13	6,18	15,98	1,57	3,86	13,52		0,082	0,102		0,097	0,027	0,101	
SD1-2(TQ)FL-3	18,18	60,48	4,59	1,71	1,40	0,152	13,04		0,014	0,044		0,038	0,021	0,041	
SD1-2(TQ)FL-4	12,64	65,37	4,06	2,42	1,46	0,510	13,31		0,021	0,062		0,068	0,029	0,045	
SD1-4(TQ)FL-1	19,22	54,24	5,30	1,68	2,70	0,308	16,36		0,037	0,050		0,026	0,027	0,050	
SD1-4(TQ)FL-2	14,63	63,60	4,62	1,82	1,48	0,338	13,34		0,024	0,057		0,037	0,027	0,043	
SD1-4(TQ)FL-3	16,06	44,14	3,47	1,01	1,51	0,131	33,07		0,042	0,042		0,459	0,023	0,046	
SD1-4(TQ)FL-4	17,74	60,57	4,38	1,11	1,79	0,154	14,06		0,029	0,052		0,037	0,032	0,050	
SD1-5(TQ)FL-1	20,43	64,24	4,20	0,792	1,15	0,722	8,27		0,017	0,036		0,026	0,029	0,042	
SD1-5(TQ)FL-2	16,58	50,47	5,72	7,92	1,94	1,66	14,68		0,064	0,081		0,094	0,028	0,066	
SD1-5(TQ)FL-3	19,63	60,89	4,88	1,66	1,31	0,248	11,19		0,014	0,046		0,044	0,027	0,058	
SD1-5(TQ)FL-4	16,63	32,49	3,59	20,79	1,57	11,06	12,67		0,106	0,126		0,130	0,036	0,094	
SD1-1(TQ)FP-1	12,97	61,27	4,11	1,99	3,00	0,284	16,22	0,013	0,031	0,042	0,005	0,028	0,010	0,023	0,006
SD1-1(TQ)FP-2	16,61	51,97	6,91	2,08	3,44	0,287	18,39	0,015	0,039	0,073	0,011	0,067	0,031	0,062	0,014
SD1-1(TQ)FP-3	17,03	47,66	5,19	1,41	3,68	0,374	24,29	0,015	0,056	0,086	0,015	0,069	0,038	0,073	0,018
SD1-1(TQ)FP-4	6,73	12,98	2,61	3,45	2,23	0,290	71,29	0,007	0,069	0,092	0,022	0,059	0,061	0,082	0,017
SD1-2(TQ)FP-1	14,72	16,79	6,33	0,722	3,33	0,156	57,54	0,010	0,055	0,077	0,022	0,112	0,057	0,062	0,020
SD1-2(TQ)FP-2	22,31	58,16	4,08	1,89	1,48	0,340	11,53	0,007	0,025	0,046	0,010	0,037	0,022	0,056	0,009
SD1-2(TQ)FP-3	22,41	39,76	3,00	1,73	4,50	0,415	27,78	0,013	0,032	0,181	0,014	0,032	0,023	0,093	0,026
SD1-2(TQ)FP-4	17,63	53,23	8,45	1,39	2,59	0,151	16,38	0,005	0,013	0,045	0,010	0,017	0,038	0,039	0,009
SD1-2(TQ)FP-5	19,46	48,55	6,03	2,17	2,32	0,386	20,76	0,011	0,063	0,076	0,010	0,066	0,022	0,052	0,014
SD1-2(TQ)FP-6	21,04	42,94	5,06	2,62	1,95	0,599	25,45	0,018	0,052	0,104	0,014	0,048	0,037	0,050	0,013
SD1-2(TQ)FP-7	17,96	36,48	6,92	9,21	3,06	0,837	24,95	0,016	0,109	0,230	0,010	0,091	0,038	0,070	0,021
SD1-4(TQ)FP-1	11,59	66,82	4,48	1,32	1,86	0,201	13,53	0,010	0,027	0,053	0,006	0,030	0,022	0,035	0,009
SD1-4(TQ)FP-2	21,12	47,56	4,17	1,90	2,81	0,386	21,78	0,012	0,049	0,077	0,010	0,038	0,016	0,054	0,015
SD1-4(TQ)FP-3	10,91	26,56	2,41	0,932	0,995	0,231	57,41	0,019	0,067	0,107	0,015	0,129	0,064	0,118	0,034
SD1-4(TQ)FP-4	22,88	54,89	4,71	1,78	1,12	0,235	14,15	0,010	0,029	0,050	0,007	0,042	0,030	0,055	0,010
SD1-5(TQ)FP-1	21,20	52,70	5,01	1,54	1,47	1,54	16,29	0,012	0,043	0,063	0,011	0,043	0,026	0,045	0,012
SD1-5(TQ)FP-2	22,11	49,22	3,77	2,76	3,13	0,350	18,40	0,008	0,043	0,056	0,009	0,062	0,022	0,051	0,012
SD1-5(TQ)FP-3	7,96	78,05	2,00	1,33	1,41	0,110	8,95	0,008	0,026	0,036	0,005	0,037	0,019	0,044	0,010
SD1-5(TQ)FP-4	16,65	46,12	5,19	3,61	2,71	0,878	24,34	0,019	0,147	0,096	0,017	0,071	0,037	0,099	0,021

- SD1 (TM)

Ref	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-1(TM)FL-1	20,00	48,74	8,02	1,69	1,87	0,3564	18,96		0,036	0,058		0,045	0,041	0,059	
SD1-1(TM)FL-2	17,54	52,45	5,79	1,50	3,12	0,3480	18,99		0,035	0,056		0,054	0,034	0,056	
SD1-1(TM)FL-3	17,35	58,53	4,25	1,27	1,59	0,4456	16,32		0,027	0,052		0,078	0,028	0,055	
SD1-1(TM)FL-4	15,98	56,21	4,52	2,38	2,07	0,4000	18,17		0,034	0,068		0,046	0,040	0,052	
SD1-2(TM)FL-1	15,93	61,29	4,48	1,40	1,76	0,3561	14,41		0,026	0,049		0,048	0,030	0,053	
SD1-2(TM)FL-2	17,48	55,70	5,75	1,59	3,22	0,2674	15,80		0,020	0,050		0,043	0,030	0,063	
SD1-2(TM)FL-3	16,44	53,50	5,14	2,56	3,19	0,343	18,42		0,032	0,065		0,046	0,033	0,062	
SD1-1(TM)FP-1	16,36	43,85	5,67	2,21	2,49	0,654	28,32	0,020	0,071	0,115	0,017	0,078	0,049	0,069	0,017
SD1-1(TM)FP-2	19,07	47,32	3,45	6,14	1,29	0,383	22,06	0,011	0,039	0,057	0,011	0,044	0,024	0,095	0,015
SD1-1(TM)FP-3	17,17	34,81	4,74	1,82	5,57	0,464	34,99	0,011	0,063	0,128	0,017	0,073	0,040	0,077	0,017
SD1-1(TM)FP-4	18,56	42,80	4,76	1,74	1,79	0,574	29,39	0,016	0,047	0,098	0,014	0,062	0,042	0,090	0,021
SD1-2(TM)FP-1	23,57	45,68	4,35	2,46	2,14	0,425	21,03	0,012	0,052	0,085	0,010	0,088	0,029	0,062	0,015
SD1-2(TM)FP-2	16,35	59,39	4,01	1,20	1,29	0,278	17,26	0,011	0,027	0,057	0,007	0,037	0,023	0,052	0,011
SD1-2(TM)FP-3	19,50	39,22	3,63	1,62	2,05	0,528	33,06	0,018	0,056	0,117	0,016	0,064	0,035	0,070	0,018

- SD1 (> 2 mm)

Ref	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-1(>2)FL-1	25,72	43,24	17,48	1,01	0,292	0,470	11,61		0,029	0,026		0,023	0,031	0,036	
SD1-1(>2)FL-2	17,31	33,69	4,24	1,30	0,719	1,22	40,99	0,025	0,038	0,124		0,033	0,052	0,076	0,024
SD1-1(>2)FL-3	15,19	28,41	6,35	1,05	1,67	0,643	46,31		0,038	0,090		0,040	0,040	0,076	0,018
SD1-1(>2)FL-4	16,79	29,89	4,59	1,17	5,53	1,09	40,46		0,044	0,149		0,040	0,015	0,056	0,036
SD1-1(>2)FL-5	17,49	60,95	2,20	1,28	3,47	0,238	14,21		0,029	0,050		0,008	0,010	0,061	0,008
SD1-2(>2)FL-1	18,40	54,53	3,28	2,03	1,85	0,316	19,38		0,010	0,056		0,021	0,025	0,080	
SD1-2(>2)FL-2	18,99	61,28	2,28	2,40	0,614	0,193	14,06		0,013	0,056		0,014	0,021	0,074	
SD1-2(>2)FL-3	22,86	40,94	7,97	0,969	5,82	0,245	20,98		0,019	0,069		0,024	0,030	0,080	
SD1-2(>2)FL-4	16,61	42,00	5,00	1,15	7,57	0,314	27,13		0,016	0,079		0,015	0,016	0,055	
SD1-1(>2)FP-1	25,31	33,49	14,90	1,17	0,750	1,61	22,49	0,013	0,070	0,048	0,020	0,049	0,035	0,048	0,012
SD1-1(>2)FP-2	13,58	18,21	4,68	1,23	5,65	1,90	54,17	0,020	0,062	0,209	0,023	0,073	0,076	0,087	0,025
SD1-1(>2)FP-3	10,49	16,95	6,93	1,11	1,70	1,31	60,95	0,023	0,072	0,209	0,022	0,058	0,052	0,085	0,027
SD1-1(>2)FP-4	9,92	17,95	3,14	1,18	11,70	1,65	53,90	0,020	0,090	0,222	0,017	0,075	0,026	0,069	0,034
SD1-1(>2)FP-5	22,04	40,50	2,65	1,43	4,81	0,458	27,77	0,014	0,076	0,108	0,013	0,019	0,012	0,087	0,015
SD1-2(>2)FP-1	22,14	42,50	2,83	2,19	3,22	0,406	26,42	0,017	0,027	0,083	0,011	0,028	0,024	0,086	0,015
SD1-2(>2)FP-2	22,01	38,96	2,40	1,44	1,54	0,382	32,88	0,023	0,042	0,114	0,016	0,044	0,028	0,105	0,015
SD1-2(>2)FP-3	23,35	26,89	6,43	1,19	11,57	0,276	29,96	0,018	0,044	0,082	0,015	0,038	0,031	0,103	0,013
SD1-2(>2)FP-4	20,84	37,22	2,75	1,57	6,57	0,377	30,40	0,017	0,031	0,114	0,010	0,016	0,012	0,059	0,016

- SD1 (< 2 mm e > 500 µm)

Ref	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-1(2a500)FL-1	19,03	55,43	4,82	2,88	2,20	0,240	15,21		0,031	0,048		0,027	0,029	0,051	
SD1-1(2a500)FL-2	14,83	39,78	4,80	27,25	1,13	0,660	9,03		0,045	0,108		0,061	0,029	0,103	
SD1-1(2a500)FL-3	19,61	38,25	9,70	1,32	5,86	0,666	24,36		0,017	0,087		0,014	0,050	0,056	
SD1-1(2a500)FL-4	16,19	47,10	4,95	1,34	3,19	5,74	20,88	0,060	0,060	0,056		0,100	0,046	0,067	
SD1-2(2a500)FL-1	18,54	48,98	7,70	2,43	3,45	1,12	17,33		0,015	0,040		0,016	0,087	0,066	0,019
SD1-2(2a500)FL-2	14,56	26,45	3,69	0,351	0,974	0,128	53,01	0,029	0,115	0,495		0,085	0,043	0,022	
SD1-2(2a500)FL-3	18,11	64,04	2,66	1,27	1,21	0,121	12,37		0,022	0,041		0,017	0,029	0,066	
SD1-2(2a500)FL-4	15,69	58,73	8,20	2,76	2,26	0,128	12,04		0,014	0,044		0,019	0,031	0,076	
SD1-3(2a500)FL-1	17,13	33,70	6,08	0,905	2,17	0,246	39,37		0,040	0,068		0,078	0,041	0,045	0,020
SD1-3(2a500)FL-2	21,72	56,30	9,77	1,07	0,925	0,166	9,91			0,028			0,043	0,074	
SD1-3(2a500)FL-3	20,03	47,94	6,20	1,40	2,30	0,667	21,23		0,042	0,078		0,030	0,030	0,051	
SD1-3(2a500)FL-4	17,79	60,04	4,92	1,18	2,66	0,299	13,01			0,038			0,024	0,044	
SD1-4(2a500)FL-1	17,59	62,09	3,50	3,45	3,09	0,188	9,93			0,048		0,025	0,029	0,059	
SD1-4(2a500)FL-2	16,29	62,78	5,75	0,934	2,16	0,176	11,78		0,016	0,045			0,036	0,033	
SD1-4(2a500)FL-3	17,69	58,20	3,20	1,15	1,72	0,255	17,66		0,020	0,047				0,051	
SD1-4(2a500)FL-4	20,04	43,68	6,12	1,12	1,69	0,363	26,76		0,044	0,087			0,036	0,063	
SD1-5(2a500)FL-1	18,41	57,46	8,13	1,49	1,21	0,191	12,92		0,015	0,039		0,036	0,049	0,048	
SD1-5(2a500)FL-2	20,73	50,51	3,50	1,11	1,28	0,300	22,40			0,070			0,034	0,073	
SD1-5(2a500)FL-3	13,54	38,57	7,13	3,79	4,56	2,19	28,06		0,077	0,204			0,101	0,083	
SD1-5(2a500)FL-4	18,18	50,77	6,61	4,91	1,83	0,385	17,14			0,065			0,047	0,057	
SD1-1(2a500)FP-1	19,41	43,50	5,54	2,28	2,51	0,355	26,03	0,016	0,069	0,090	0,013	0,061	0,035	0,065	0,015
SD1-1(2a500)FP-2	11,52	72,51	7,67	0,629	0,740	0,108	6,67	0,011	0,014	0,025	0,008	0,009	0,032	0,046	0,011
SD1-1(2a500)FP-3	20,91	26,20	9,57	1,37	4,37	1,04	36,16	0,012	0,037	0,162	0,017	0,023	0,046	0,063	0,018
SD1-1(2a500)FP-4	18,84	42,56	8,45	1,51	3,13	1,32	23,88	0,014	0,048	0,061	0,014	0,050	0,039	0,062	0,013
SD1-2(2a500)FP-1	20,14	37,22	5,74	1,71	2,81	1,83	30,17	0,013	0,040	0,076	0,016	0,075	0,070	0,059	0,029
SD1-2(2a500)FP-2	22,39	45,23	4,18	1,39	3,90	0,424	22,17	0,012	0,037	0,090	0,012	0,022	0,050	0,063	0,025
SD1-2(2a500)FP-3	18,49	33,76	2,95	1,31	3,17	0,766	38,95	0,018	0,078	0,285	0,018	0,083	0,030	0,061	0,027
SD1-2(2a500)FP-4	17,41	37,19	8,28	1,90	4,29	0,825	29,68	0,021	0,063	0,117	0,013	0,077	0,049	0,054	0,019
SD1-3(2a500)FP-1	14,44	31,29	5,82	0,870	2,31	0,266	44,58	0,010	0,062	0,100	0,018	0,096	0,054	0,059	0,022
SD1-3(2a500)FP-2	19,74	44,70	13,77	1,40	3,36	0,346	16,47	0,009	0,022	0,043	0,010	0,017	0,052	0,032	0,011
SD1-3(2a500)FP-3	20,11	36,15	4,48	1,51	2,78	0,909	33,60	0,018	0,079	0,129	0,017	0,059	0,039	0,093	0,020
SD1-3(2a500)FP-4	21,15	51,22	4,65	1,43	3,93	0,275	17,14	0,008	0,020	0,057	0,010	0,020	0,025	0,048	0,011
SD1-4(2a500)FP-1	20,63	58,67	3,71	1,81	2,36	0,203	12,41	0,010	0,023	0,054	0,007	0,028	0,021	0,053	0,010
SD1-4(2a500)FP-2	16,82	56,00	6,87	1,20	3,59	0,179	15,15	0,008	0,030	0,046	0,010	0,024	0,038	0,033	0,009
SD1-4(2a500)FP-3	18,55	54,83	3,33	1,09	1,33	0,293	20,40	0,006	0,034	0,047	0,008	0,008	0,013	0,050	0,011
SD1-4(2a500)FP-4	20,62	28,84	4,96	1,27	3,95	0,484	39,43	0,017	0,090	0,153	0,018	0,026	0,043	0,083	0,020
SD1-5(2a500)FP-1	20,75	45,75	12,05	1,37	1,16	0,190	18,45	0,014	0,032	0,058	0,011	0,030	0,048	0,068	0,010
SD1-5(2a500)FP-2	21,08	27,94	2,66	1,76	0,807	0,496	44,67	0,033	0,061	0,270	0,020	0,038	0,056	0,088	0,023
SD1-5(2a500)FP-3	12,38	28,25	6,25	6,95	2,65	1,38	40,99	0,067	0,163	0,413	0,031	0,122	0,070	0,247	0,037
SD1-5(2a500)FP-4	19,23	35,43	10,00	2,06	2,31	0,331	30,25	0,017	0,037	0,145	0,016	0,017	0,058	0,084	0,017

- SD1 (< 500 µm e > 250 µm)

Ref	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-1(500a250)FL-1	19,66	51,19	5,01	1,66	3,65	0,303	18,29		0,043	0,072		0,037	0,033	0,039	
SD1-1(500a250)FL-2	18,37	56,21	4,93	1,40	4,11	0,239	14,54		0,026	0,050		0,031	0,043	0,051	
SD1-1(500a250)FL-3	19,99	64,07	4,77	2,04	1,02	0,073	7,89			0,018		0,029	0,034	0,061	
SD1-1(500a250)FL-4	16,07	52,08	6,74	1,05	1,58	0,166	22,04		0,023	0,061		0,073	0,027	0,092	
SD1-2(500a250)FL-1	19,25	61,57	4,05	1,34	1,11	0,099	12,41		0,018	0,038		0,037	0,025	0,047	
SD1-2(500a250)FL-2	19,64	45,42	9,72	1,93	4,01	0,244	18,83			0,066		0,035	0,052	0,056	
SD1-2(500a250)FL-3	17,13	59,57	4,98	0,95	2,60	0,431	14,19		0,018	0,031			0,029	0,061	
SD1-2(500a250)FL-4	16,80	58,84	6,08	1,50	1,67	0,343	14,49		0,027	0,060		0,037	0,036	0,072	
SD1-3(500a250)FL-1	18,68	50,86	5,48	1,47	3,06	0,337	19,87		0,031	0,080		0,033	0,048	0,056	
SD1-3(500a250)FL-2	16,65	49,71	5,95	2,92	2,07	0,669	21,43		0,040	0,106		0,064	0,045	0,060	
SD1-3(500a250)FL-3	15,46	64,10	3,13	1,45	1,66	0,159	13,85			0,044		0,024	0,044	0,081	
SD1-3(500a250)FL-4	19,61	53,48	7,46	3,01	1,80	0,603	13,62		0,030	0,050		0,040	0,028	0,067	
SD1-1(500a250)FP-1	16,32	45,28	5,43	4,62	2,39	0,860	24,69	0,018	0,079	0,124	0,014	0,080	0,037	0,052	0,016
SD1-1(500a250)FP-2	17,58	47,01	6,97	1,87	2,30	0,354	23,60	0,013	0,037	0,096	0,012	0,050	0,042	0,052	0,012
SD1-1(500a250)FP-3	17,70	59,72	4,60	2,71	1,50	0,112	13,41	0,012	0,030	0,038	0,009	0,043	0,033	0,066	0,014
SD1-1(500a250)FP-4	18,72	48,56	3,46	1,76	2,45	0,353	24,25	0,014	0,048	0,096	0,013	0,051	0,023	0,193	0,015
SD1-2(500a250)FP-1	17,90	45,53	5,24	2,39	1,86	0,348	26,39	0,018	0,052	0,081	0,013	0,079	0,041	0,058	0,013
SD1-2(500a250)FP-2	19,16	34,01	10,46	4,85	4,13	0,274	26,81	0,013	0,026	0,080	0,016	0,039	0,054	0,076	0,010
SD1-2(500a250)FP-3	11,12	71,98	2,26	1,01	1,34	0,160	11,96	0,009	0,016	0,031	0,005	0,016	0,018	0,053	0,010
SD1-2(500a250)FP-4	20,71	52,77	5,16	1,41	3,47	0,162	16,09	0,012	0,033	0,047	0,008	0,020	0,028	0,063	0,011
SD1-3(500a250)FP-1	16,65	55,69	5,63	1,83	1,27	0,213	18,46	0,011	0,035	0,066	0,009	0,026	0,041	0,051	0,012
SD1-3(500a250)FP-2	21,86	43,46	6,24	3,38	3,10	0,780	20,90	0,011	0,048	0,069	0,012	0,054	0,024	0,053	0,014
SD1-3(500a250)FP-3	16,88	61,96	2,68	1,49	1,66	0,161	14,94	0,010	0,024	0,049	0,009	0,024	0,039	0,054	0,011
SD1-3(500a250)FP-4	16,54	61,72	2,75	1,15	1,94	0,234	15,46	0,008	0,022	0,055	0,008	0,035	0,024	0,040	0,013

- SD1 (< 250 µm)

Ref	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-1(<250)FL-1	16,78	55,62	4,46	1,89	2,67	0,381	17,40		0,036	0,060		0,572	0,030	0,064	
SD1-1(<250)FL-2	15,27	57,20	5,24	2,87	1,28	0,435	17,12		0,042	0,051		0,125	0,032	0,056	
SD1-1(<250)FL-3	18,78	57,62	2,86	1,32	2,84	0,201	16,02		0,054	0,141		0,053	0,048	0,069	
SD1-1(<250)FL-4	17,34	58,26	4,50	2,29	1,30	0,513	15,56		0,039	0,058		0,038	0,041	0,066	
SD1-2(<250)FL-1	15,65	58,20	9,60	1,38	3,67	0,352	11,02						0,025	0,049	
SD1-2(<250)FL-2	18,85	54,63	7,58	1,30	1,36	0,292	15,26		0,031	0,051		0,045	0,033	0,075	
SD1-2(<250)FL-3	18,25	54,76	5,12	1,27	1,44	0,301	18,52		0,046	0,063		0,062	0,030	0,100	
SD1-2(<250)FL-4	16,74	62,48	4,20	2,09	1,65	0,422	12,25		0,027	0,036		0,033	0,025	0,051	
SD1-3(<250)FL-1	12,26	63,10	3,69	1,46	1,43	0,200	17,66			0,101		0,050		0,048	
SD1-3(<250)FL-2	13,85	70,19	5,20	1,10	1,47	0,178	7,80		0,020	0,131			0,024	0,045	
SD1-3(<250)FL-3	18,14	54,65	5,02	1,93	1,22	0,278	14,65		0,035	0,058		0,062	0,032	0,057	
SD1-3(<250)FL-4	17,23	53,90	5,00	1,97	3,26	0,439	17,75		0,048	0,052		0,052	0,032	0,069	
SD1-1(<250)FP-1	18,14	52,41	4,13	1,77	2,47	0,464	20,25	0,011	0,075	0,082	0,010	0,071	0,032	0,064	0,025
SD1-1(<250)FP-2	16,13	41,27	3,30	9,29	2,24	0,518	26,86	0,012	0,048	0,078	0,014	0,079	0,032	0,108	0,027
SD1-1(<250)FP-3	8,43	13,71	1,57	0,625	11,45	0,177	63,63	0,021	0,056	0,080	0,014	0,069	0,042	0,096	0,023
SD1-1(<250)FP-4	21,22	36,13	6,19	2,03	2,62	0,567	30,80	0,015	0,062	0,132	0,015	0,076	0,035	0,094	0,017
SD1-2(<250)FP-1	15,52	49,81	3,77	1,76	9,31	0,389	19,16	0,010	0,045	0,065	0,010	0,048	0,024	0,063	0,011
SD1-2(<250)FP-2	22,20	52,40	4,09	1,66	1,71	0,370	17,29	0,016	0,042	0,065	0,011	0,044	0,026	0,062	0,018
SD1-2(<250)FP-3	16,25	48,54	5,50	3,06	3,63	0,476	22,20	0,011	0,055	0,073	0,011	0,072	0,030	0,073	0,015
SD1-2(<250)FP-4	20,76	50,31	5,87	1,47	2,56	0,640	18,01	0,012	0,036	0,057	0,018	0,148	0,024	0,071	0,017
SD1-3(<250)FP-1	20,68	51,45	4,92	2,76	2,03	0,295	17,57	0,010	0,059	0,053	0,008	0,068	0,030	0,054	0,017
SD1-3(<250)FP-2	18,73	42,83	4,08	9,33	2,45	0,633	21,62	0,010	0,053	0,066	0,012	0,090	0,027	0,061	0,016
SD1-3(<250)FP-3	18,31	52,72	4,16	1,97	1,95	0,665	19,85	0,017	0,074	0,077	0,011	0,075	0,034	0,060	0,017
SD1-3(<250)FP-4	19,20	45,71	6,46	2,24	2,45	0,428	23,17	0,016	0,046	0,107	0,012	0,053	0,030	0,064	0,013

- SD3 (TQ)

Ref	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)TQ FL 001	8,21	33,88	1,71	1,53	0,246	0,356	0,034		47,32		0,074	0,034		6,38		0,104	0,131
SD3-1(B)TQ FL 002	10,15	29,12	4,42	6,17		1,96	0,051	0,046	42,24		0,111	0,044		5,29	0,051	0,074	0,282
SD3-1(B)TQ FL 004	15,13	40,16	0,996	5,95		1,31	0,043		31,57		0,088	0,029		4,46	0,055	0,125	0,091
SD3-1(B)TQ FL 005	5,22	14,26	1,72	3,12		0,510	0,042		63,43		0,112	0,031		11,33	0,028	0,049	0,150
SD3-2(B)TQ_FL 001	15,82	63,44	0,576	12,59		2,42	0,031	0,019	3,97			0,022		0,973	0,038	0,049	0,048
SD3-2(B)TQ_FL 003	13,40	50,05	3,44	9,63		1,29	0,036	0,014	20,35		0,092	0,050		0,802	0,063	0,088	0,695
SD3-2(B)TQ_FL 005	15,68	33,12	3,44	9,85		1,08	0,037	0,038	33,80		0,133	0,046		2,23	0,054	0,046	0,449
SD3-1(B) TQ FP 001			0,474			0,086	0,019		85,91		0,145	0,027	0,007	11,83	0,012	0,029	0,334
SD3-1(B) TQ FP 002			0,833			1,76	0,078	0,206	65,77	0,024	0,186	0,111	0,026	9,21	0,115	0,131	0,116
SD3-1(B) TQ FP 003			3,16			0,948	0,084		59,26	0,025	0,145	0,108	0,068	14,18	0,088	0,234	1,19
SD3-1(B) TQ FP 004			0,197			0,344	0,033		85,40	0,008	0,188	0,041	0,006	11,14	0,034	0,018	0,052
SD3-1(B) TQ FP 005			0,127			1,30	0,092	0,134	44,23	0,044	0,083	0,137	0,031	2,55	0,110	0,101	0,221
SD3-1(B) TQ FP 006			2,45			2,99	0,077	0,098	21,84	0,024	0,098	0,070	0,014	1,52	0,065	0,090	0,352
SD3-1(B) TQ FP 007			1,49			6,05	0,080		16,49	0,006	0,022	0,031	0,018	2,49	0,091	0,100	0,187
SD3-2 (B) TQ FP 001		68,71	1,35	6,31		1,30	0,044	0,061	20,36	0,009	0,070	0,042	0,004	1,60	0,055	0,031	0,051
SD3-2 (B) TQ FP 002		55,08		8,80		4,06	0,069	0,107	29,08	0,022	0,148	0,098	0,017	2,08	0,059	0,081	0,296
SD3-2 (B) TQ FP 003		62,73	0,391	14,71		8,26	0,057	0,018	9,05	0,010	0,037	0,039	0,017	4,24	0,133	0,165	0,145
SD3-2 (B) TQ FP 004		67,43	2,60	17,00		4,31	0,065	0,023	6,84	0,013	0,538	0,018	0,009	0,959	0,057	0,064	0,082

- SD3 (> 2 mm)

Ref	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)sup2FL 001	8,78	36,06	3,02	4,59		1,16	0,023	0,069	41,40		0,102	0,062		4,59	0,064	0,088	
SD3-1(B)sup2FL 003	15,47	33,80	3,84	8,88	0,237	1,87	0,042	0,041	30,08		0,056	0,049		5,19	0,026	0,139	0,279
SD3-1(B)sup2FL 004	15,04	45,58	4,89	3,96	0,610	3,18	0,040	0,029	21,25	0,023	0,034	0,040		4,91		0,260	0,141
SD3-1(B)sup2FL 005	9,56	40,77	3,89	4,94		0,684	0,020	0,124	34,73		0,104	0,073		4,98	0,044	0,080	
SD3-2(B)sup2FL 001	15,63	57,64	0,490	8,86		1,58	0,028	0,032	12,52		0,025	0,033		2,87	0,056	0,061	0,186
SD3-2(B)sup2FL 002	8,08	64,67	7,15	7,00		0,562	0,009	0,027	10,71			0,043		1,39	0,020	0,036	0,292
SD3-2(B)sup2FL 004	10,49	38,95	2,61	4,74	0,102	0,462	0,039	0,091	35,87		0,051	0,067		6,41	0,055	0,070	
SD3-3(B)sup2FL 001	15,41	34,91	1,80	10,15		1,81	0,046	0,039	32,96		0,056	0,037		2,36	0,029	0,029	0,366
SD3-3(B)sup2FL 002	13,71	36,88	1,45	7,58		1,34	0,069	0,065	34,07		0,063	0,047		4,23	0,025	0,040	0,417
SD3-3(B)sup2FL 003	17,40	50,35	1,43	9,76		1,98	0,047	0,063	17,52		0,040	0,039		1,16	0,075	0,084	0,043
SD3-3(B)sup2FL 004	11,90	61,14	3,08	10,44		2,05	0,041	0,014	10,08			0,023		1,07	0,080	0,086	
SD3-3(B)sup2FL 005	16,53	51,18	0,653	8,47		2,42	0,038	0,010	16,47		0,044	0,022		3,78	0,065	0,167	0,155
SD3-3(B)sup2FL 007	20,20	43,65	3,34	10,94		0,577	0,026	0,013	20,00		0,037	0,028		0,923	0,042	0,067	0,147
SD3-1(B)sup2FP 001		30,11	2,34	5,86		1,26	0,042	0,140	51,67	0,020	0,212	0,132	0,026	7,31	0,108	0,169	0,603
SD3-1(B)sup2FP 002		3,30	1,11	1,52		0,299	0,044		87,18	0,012	0,290	0,081	0,029	4,52	0,054	0,112	1,45
SD3-1(B)sup2FP 003		22,74	2,61	6,56		3,48	0,068	0,049	53,86	0,019	0,160	0,105	0,035	9,05	0,064	0,190	1,00
SD3-1(B)sup2FP 004		9,69	1,15	2,72	0,249	2,26	0,045	0,247	67,71		0,110	0,126	0,024	15,28	0,033	0,199	0,162
SD3-1(B)sup2FP 005		36,98	2,43	4,55		0,721	0,053	0,175	46,70	0,031	0,214	0,128	0,027	6,98	0,067	0,123	0,812
SD3-2(B)sup2FP 002				8,88		1,60	0,038	0,010	13,15	0,014	0,052	0,043	0,002	3,55	0,033	0,056	0,415
SD3-2(B)sup2FP 003		56,27		7,99		2,89	0,071		29,54	0,020	0,102	0,069	0,018	2,35	0,034	0,047	0,592
SD3-2(B)sup2FP 004		53,43		9,47		2,56	0,074	0,047	26,61	0,018	0,066	0,078	0,029	7,35	0,100	0,104	0,064
SD3-3(B)sup2FP 002		3,71	1,11	2,19		0,540	0,036		84,08		0,239	0,049	0,008	7,46	0,032	0,035	0,510
SD3-3(B)sup2FP 003		19,75	1,36	6,51		2,28	0,068	0,079	60,43	0,027	0,187	0,110	0,024	7,92	0,065	0,073	1,12
SD3-3(B)sup2FP 004		47,50	1,12	12,12		2,52	0,076	0,108	32,76	0,034	0,130	0,103	0,032	2,96	0,186	0,214	0,141
SD3-3(B)sup2FP 005		43,28	0,606	9,90		4,45	0,063		32,18	0,017	0,135	0,071	0,014	8,55	0,133	0,259	0,348
SD3-3(B)sup2FP 006		44,23	1,54	12,72		3,53	0,066	0,033	30,53	0,022	0,113	0,080	0,022	6,56	0,168	0,279	0,107

- SD3 (< 2 mm e > 500 µm)

Ref	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)2a500FL 001	7,88	24,07	2,15	6,32		1,38	0,048		51,01		0,158	0,043		6,44	0,045	0,023	0,423
SD3-1(B)2a500FL 002	16,77	45,30	2,71	5,47	0,278	0,524	0,063		25,21		0,062	0,027		1,89		0,202	1,49
SD3-1(B)2a500FL 003	8,82	26,40	10,47	7,76		0,772	0,035		41,37		0,134	0,056		3,78	0,075	0,054	0,273
SD3-1(B)2a500FL 004	13,84	53,98	5,28	10,44		0,789	0,041	0,011	14,79		0,062	0,049		0,370	0,054	0,061	0,232
SD3-1(B)2a500FL 005	9,57	66,79	5,42	6,72		0,659	0,031		9,51		0,055			0,674	0,023	0,048	0,500
SD3-1(B)2a500FL 007	10,89	28,38	5,92	5,46	0,091	0,812	0,037	0,015	44,09		0,114	0,042		4,08	0,025	0,048	
SD3-2(B)2a500FL 001	3,64	45,37	3,62	3,08		0,427	0,060		41,77		0,088	0,052		1,77	0,066	0,053	
SD3-2(B)2a500FL 002	17,77	30,12	1,35	12,22		1,84	0,065	0,096	30,10		0,027	0,036		6,20	0,121	0,061	
SD3-2(B)2a500FL 003	16,42	50,10	3,51	14,08		2,23	0,037		11,09			0,021		2,17	0,088	0,092	0,156
SD3-2(B)2a500FL 004	17,34	48,93	0,854	11,15		1,29	0,023	0,013	17,21		0,083	0,044		2,12	0,042	0,046	0,854
SD3-2(B)2a500FL 006	8,31	62,99	3,90	3,40	0,126	0,509	0,031	0,009	17,05			0,031		3,51	0,046	0,090	
SD3-3(B)2a500FL 001	17,10	53,38	1,80	16,92		2,12	0,057	0,016	6,20			0,021		2,27	0,069	0,046	
SD3-3(B)2a500FL 002	9,87	38,59	4,98	9,34		0,933	0,045	0,018	29,27		0,059	0,048		6,67	0,128	0,057	
SD3-3(B)2a500FL 004	13,18	50,58	0,955	6,36		1,31	0,034	0,077	22,77	0,009	0,038	0,053		4,45	0,056	0,050	0,076
SD3-3(B)2a500FL 006	18,44	30,52	1,91	12,38		3,22	0,068	0,074	30,08	0,007	0,063	0,038	0,026	3,05	0,072	0,048	
SD3-1(B)2a500FP 001		14,57	1,44	5,68		1,64	0,051		65,73	0,015	0,278	0,078		9,50	0,074	0,038	0,901
SD3-1(B)2a500FP 002		41,66	2,05	6,37		0,827	0,096		41,36	0,012	0,159	0,072		3,83	0,056	0,386	3,13
SD3-1(B)2a500FP 003		18,14	7,72	7,62		1,22	0,080		56,96	0,025	0,313	0,129		6,86	0,148	0,099	0,678
SD3-1(B)2a500FP 004		55,12	6,41	15,88		2,18	0,089		19,16	0,010	0,102	0,044		0,550	0,077	0,083	0,290
SD3-1(B)2a500FP 005			1,96	6,88		1,26	0,043		15,02	0,007	0,099	0,035		1,35	0,042	0,079	0,875
SD3-1(B)2a500FP 007		13,77	3,17	4,19		0,827	0,062		69,27	0,010	0,235	0,095		7,11	0,047	0,086	1,13
SD3-2(B)2a500FP 001		34,43	2,08	2,95		0,502	0,085		55,48	0,046	0,245	0,087	0,000	3,57	0,109	0,092	0,330
SD3-2(B)2a500FP 002		24,83	1,09	12,10		2,33	0,105	0,268	46,99	0,023	0,064	0,100	0,030	11,71	0,146	0,066	0,152
SD3-2(B)2a500FP 003		54,70		19,13		4,09	0,107		16,95	0,011	0,046	0,040	0,025	4,28	0,167	0,176	0,278
SD3-2(B)2a500FP 004		38,65	1,67	5,35		2,12	0,104		41,29	0,046	0,093	0,059	0,008	10,15	0,076	0,171	0,202
SD3-2(B)2a500FP 006		29,32	2,00	3,04	0,274	1,39	0,053	0,117	60,78	0,037	0,185	0,144	0,027	2,38	0,054	0,070	0,130
SD3-3(B)2a500FP 001		57,28	2,52	20,52		4,12	0,131		10,95	0,011	0,033	0,036	0,017	4,13	0,103	0,080	0,066
SD3-3(B)2a500FP 003		37,71	1,64	9,10		1,96	0,080	0,022	37,97	0,024	0,129	0,101	0,004	10,16	0,167	0,071	0,866
SD3-3(B)2a500FP 005		56,59	4,17	9,63		1,55	0,047		23,65	0,027	0,085	0,043	0,011	3,66	0,046	0,109	0,390

- SD3 (< 500 µm e > 250 µm)

Ref	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)500a250FL 001	3,21	13,57	2,54	1,23	0,100	4,50	0,022		66,57		0,150	0,035		7,27		0,032	0,773
SD3-1(B)500a250FL 002	12,60	26,56	7,62	5,88	0,114	0,328	0,020		43,61		0,095	0,037		2,93	0,053	0,154	
SD3-1(B)500a250FL 003	9,31	24,28	2,39	7,04		1,22	0,045		45,22		0,096	0,037		9,88	0,062	0,036	0,403
SD3-1(B)500a250FL 004	6,15	9,99	3,56	3,20		0,328	0,033		54,11		0,064	0,031		21,89	0,165	0,063	0,423
SD3-1(B)500a250FL 005	7,26	28,99	13,56	5,42		1,41	0,017		41,33		0,040	0,033		1,74	0,037	0,158	
SD3-2(B)500a250FL 002	9,68	42,50	10,54	9,99		14,44			11,96					0,556	0,027	0,094	0,212
SD3-2(B)500a250FL 003	15,05	58,47	2,29	11,70		2,94	0,023		8,04		0,017			0,794	0,031	0,038	0,602
SD3-2(B)500a250FL 004	6,67	19,37	6,18	7,54		1,44	0,047		54,78		0,188	0,096		3,20	0,117	0,074	0,290
SD3-2(B)500a250FL 005	14,22	44,97	3,55	8,87		1,57	0,034		25,37		0,049	0,040		0,878	0,027	0,141	0,284
SD3-1(B)500a250FP 002		55,43	2,26	3,73		0,402	0,035		32,92	0,013	0,108	0,043	0,005	4,25	0,049	0,158	0,606
SD3-1(B)500a250FP 003		15,12	1,06	7,36		1,74	0,092		59,76	0,011	0,154	0,072	0,019	13,78	0,099	0,045	0,679
SD3-1(B)500a250FP 004		1,75	0,738	0,865		0,198	0,041		87,71		0,477	0,078		7,53	0,014	0,060	0,545
SD3-1(B)500a250FP 005		44,73	3,66	3,16		0,481	0,038		42,60	0,014	0,238	0,124	0,010	3,87	0,037	0,376	0,672
SD3-1(B)500a250FP 006		41,91	3,09	11,77		3,19	0,057		36,59	0,016	0,124	0,052	0,025	2,20	0,079	0,120	0,783
SD3-2(B)500a250FP 001		14,66	1,20	4,06		0,799	0,053	0,041	65,78	0,021	0,104	0,095	0,023	11,54	0,085	0,042	1,49
SD3-2(B)500a250FP 002		9,19	1,35	1,33		0,214	0,033		79,45		0,219	0,073	0,011	7,50	0,024	0,050	0,549
SD3-2(B)500a250FP 003		42,93	8,47	8,19		1,18	0,052		34,52	0,014	0,261	0,053	0,035	2,62	0,028	0,091	1,57
SD3-2(B)500a250FP 004		61,53	3,53	12,71		3,71	0,048		14,43	0,013	0,059	0,028		1,50	0,054	0,106	2,27
SD3-2(B)500a250FP 005		30,08	1,29	6,56		1,60	0,049	0,064	53,04		0,167	0,112	0,004	4,42	0,079	0,117	2,42

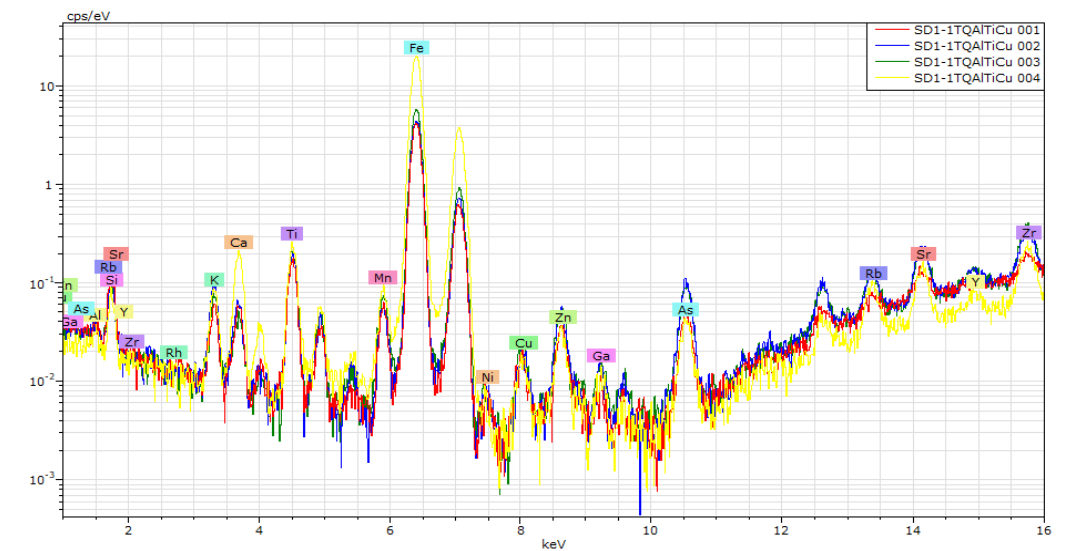
- SD3 (< 250 µm)

Ref	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)<250FL 002	15,37	34,93	3,81	6,33		0,551	0,025		31,64		0,085	0,030	0,021	2,52		0,076	4,61
SD3-1(B)<250FL 003	15,51	48,92	6,75	7,40	0,336	0,665	0,045	0,037	18,57		0,060	0,149		0,848	0,032	0,142	0,520
SD3-1(B)<250FL 004	12,42	57,59	1,78	6,76	0,142	1,24	0,028	0,016	17,07		0,049	0,029		2,27	0,045	0,066	0,498
SD3-2(B)<250FL 001	8,19	48,27	4,31	5,17		0,221	0,020		31,16		0,108	0,044		1,52	0,030	0,066	0,895
SD3-2(B)<250FL 003	14,24	41,13	2,52	7,51		1,37	0,035		29,94		0,051	0,037		2,54	0,030	0,081	0,518
SD3-1(B)<250FP 001		33,03	2,41	4,63		1,86	0,049	0,021	43,12	0,017	0,205	0,064	0,009	9,27	0,076	0,141	5,10
SD3-1(B)<250FP 002		37,59	3,44	9,09		0,938	0,045	0,130	45,30	0,034	0,157	0,154	0,039	2,08	0,071	0,118	0,810
SD3-1(B)<250FP 003		63,39	1,23	8,14	0,785	1,29	0,036		21,21	0,008	0,134	0,073		1,72	0,086	0,176	1,73
SD3-1(B)<250FP 004		32,60	1,92	7,59		0,961	0,060	0,028	45,02	0,033	0,236	0,115	0,029	6,00	0,062	0,268	5,08
SD3-2(B)<250FP 004		20,09	3,93	5,43		0,629	0,049		61,86	0,020	0,269	0,078	0,019	4,81	0,047	0,142	2,63
SD3-2(B)<250FP 005		50,09	2,01	2,97		1,01	0,100		36,53	0,021	0,208	0,084	0,016	5,27	0,054	0,099	1,54
SD3-2(B)<250FP 006		50,33	1,62	6,32		1,33	0,059		35,17	0,022	0,156	0,071	0,015	3,84	0,066	0,141	0,865

Anexo II – Espectros e tabelas (SD1 e SD3)

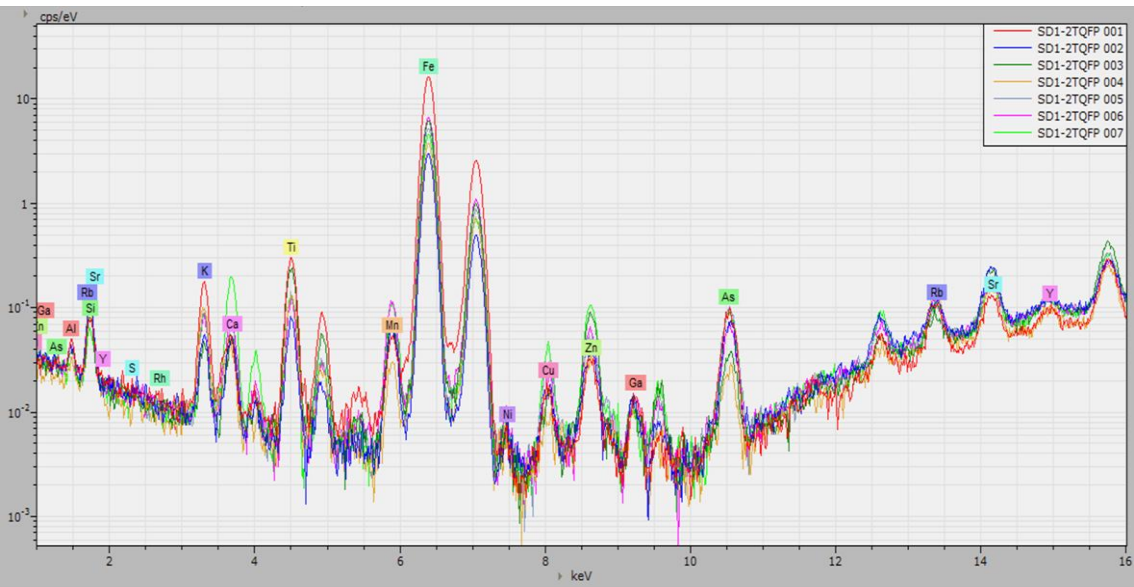
Filtro AlTiCu

- SD1-1 (TQ)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-1TQAITiCu 001	12,97	61,27	4,11	1,99	3,00	0,284	16,22	0,013	0,031	0,042	0,005	0,028	0,010	0,023	0,006
SD1-1TQAITiCu 002	16,61	51,97	6,91	2,08	3,44	0,287	18,39	0,015	0,039	0,073	0,011	0,067	0,031	0,062	0,014
SD1-1TQAITiCu 003	17,03	47,66	5,19	1,41	3,68	0,374	24,29	0,015	0,056	0,086	0,015	0,069	0,038	0,073	0,018
SD1-1TQAITiCu 004	6,73	12,98	2,61	3,45	2,23	0,290	71,29	0,007	0,069	0,092	0,022	0,059	0,061	0,082	0,017
Mean value:	13,34	43,47	4,70	2,23	3,09	0,309	32,55	0,013	0,049	0,073	0,013	0,055	0,035	0,060	0,014
Sigma:	4,77	21,10	1,81	0,866	0,636	0,044	26,06	0,004	0,017	0,022	0,007	0,019	0,021	0,026	0,006
Sigma mean:	2,38	10,55	0,906	0,433	0,318	0,022	13,03	0,002	0,008	0,011	0,004	0,010	0,010	0,013	0,003

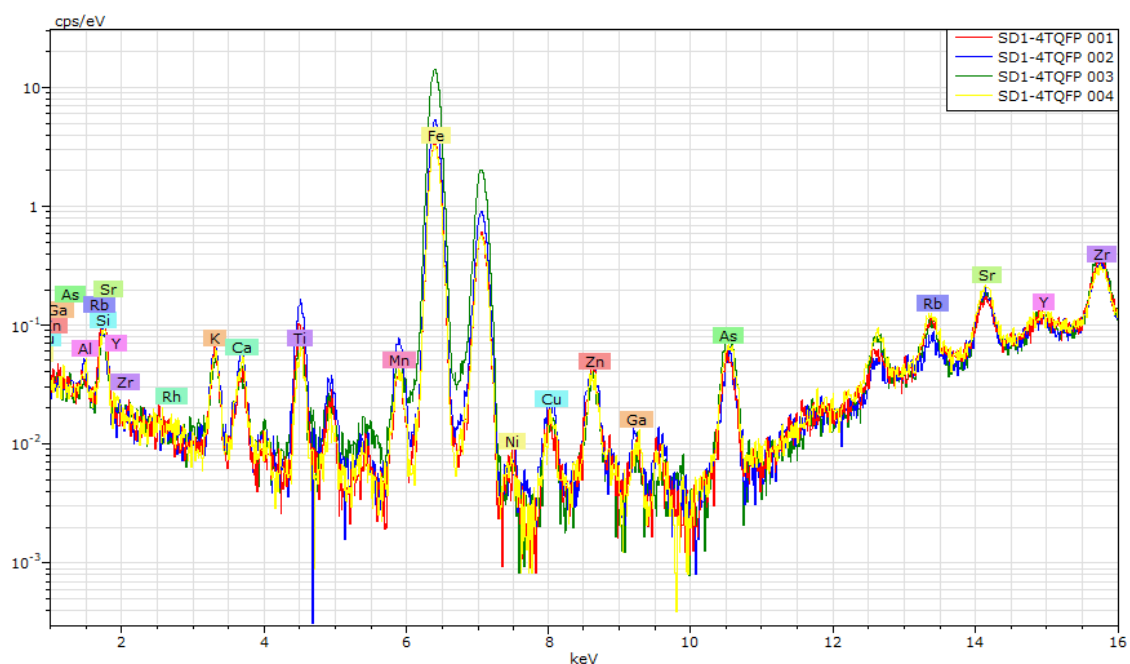
- SD1-2 (TQ)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-2TQFP 001	14,72	16,79	6,33	0,722	3,33	0,156	57,54	0,010	0,055	0,077	0,022	0,112	0,057	0,062	0,020
SD1-2TQFP 002	22,31	58,16	4,08	1,89	1,48	0,340	11,53	0,007	0,025	0,046	0,010	0,037	0,022	0,056	0,009
SD1-2TQFP 003	22,41	39,76	3,00	1,73	4,50	0,415	27,78	0,013	0,032	0,181	0,014	0,032	0,023	0,093	0,026
SD1-2TQFP 004	17,63	53,23	8,45	1,39	2,59	0,151	16,38	0,005	0,013	0,045	0,010	0,017	0,038	0,039	0,009
SD1-2TQFP 005	19,46	48,55	6,03	2,17	2,32	0,386	20,76	0,011	0,063	0,076	0,010	0,066	0,022	0,052	0,014
SD1-2TQFP 006	21,04	42,94	5,06	2,62	1,95	0,599	25,45	0,018	0,052	0,104	0,014	0,048	0,037	0,050	0,013
SD1-2TQFP 007	17,96	36,48	6,92	9,21	3,06	0,837	24,95	0,016	0,109	0,230	0,010	0,091	0,038	0,070	0,021
Mean value:	19,36	42,27	5,70	2,82	2,75	0,412	26,34	0,011	0,050	0,109	0,013	0,057	0,034	0,060	0,016
Sigma:	2,81	13,55	1,82	2,88	0,996	0,243	14,88	0,005	0,032	0,071	0,004	0,034	0,013	0,017	0,006
Sigma mean:	1,06	5,12	0,688	1,09	0,376	0,092	5,62	0,002	0,012	0,027	0,002	0,013	0,005	0,007	0,002

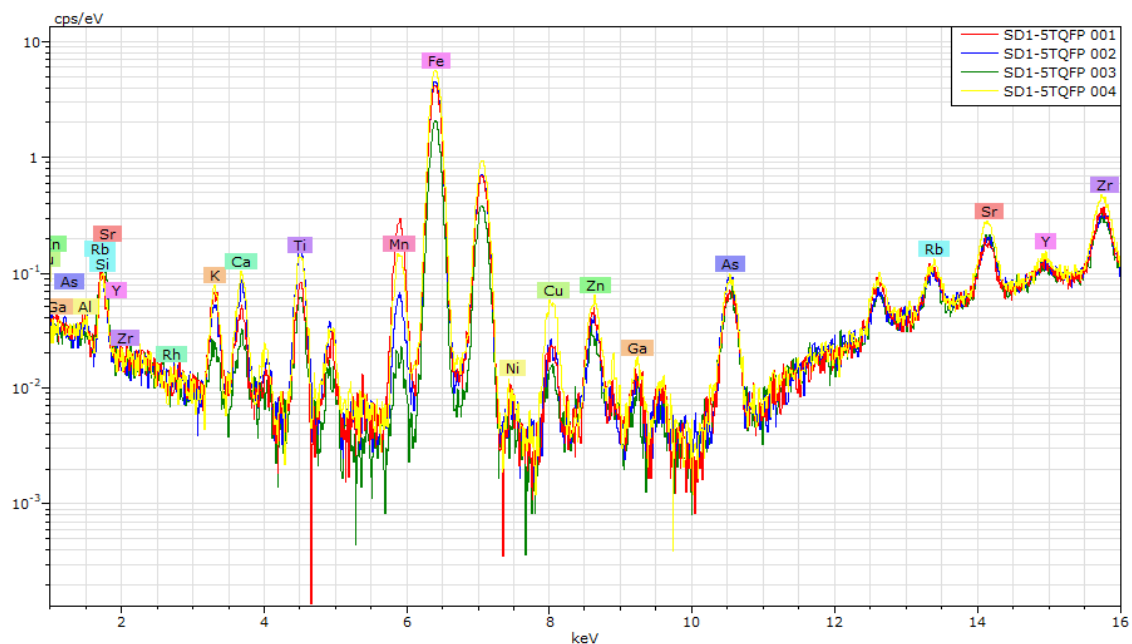
- SD1-3 (TQ) → sem resultados

- SD1-4 (TQ)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-4TQFP 001	11,59	66,82	4,48	1,32	1,86	0,201	13,53	0,010	0,027	0,053	0,006	0,030	0,022	0,035	0,009
SD1-4TQFP 002	21,12	47,56	4,17	1,90	2,81	0,386	21,78	0,012	0,049	0,077	0,010	0,038	0,016	0,054	0,015
SD1-4TQFP 003	10,91	26,56	2,41	0,932	0,995	0,231	57,41	0,019	0,067	0,107	0,015	0,129	0,064	0,118	0,034
SD1-4TQFP 004	22,88	54,89	4,71	1,78	1,12	0,235	14,15	0,010	0,029	0,050	0,007	0,042	0,030	0,055	0,010
Mean value:	16,63	48,96	3,94	1,49	1,70	0,263	26,72	0,013	0,043	0,072	0,010	0,060	0,033	0,066	0,017
Sigma:	6,26	16,91	1,04	0,446	0,835	0,083	20,80	0,004	0,019	0,026	0,004	0,047	0,021	0,036	0,011
Sigma mean:	3,13	8,46	0,522	0,223	0,418	0,042	10,40	0,002	0,009	0,013	0,002	0,023	0,011	0,018	0,006

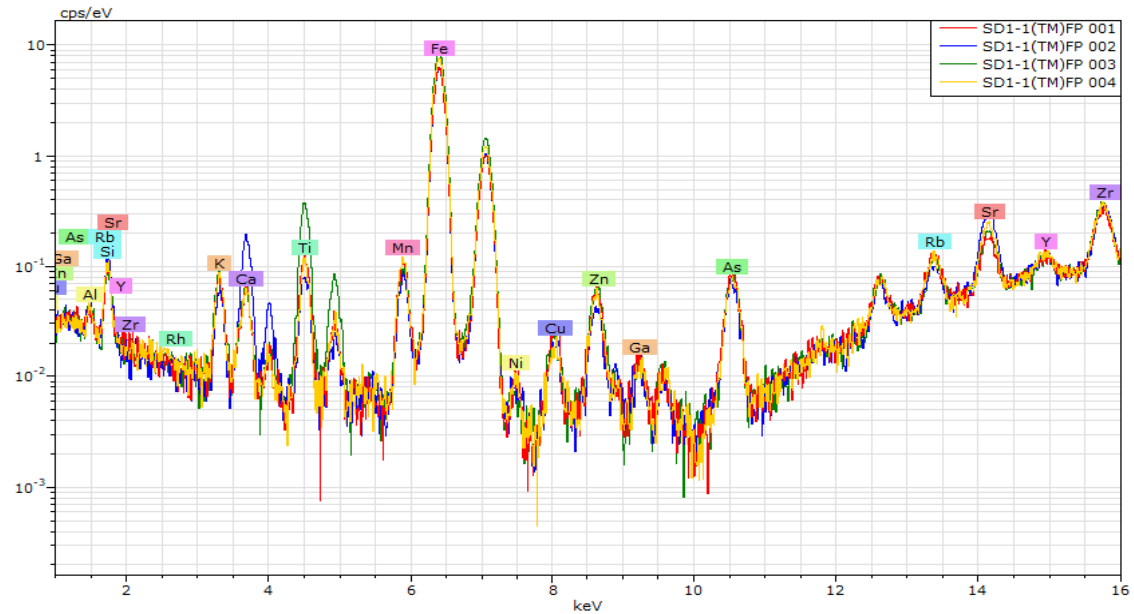
- SD1-5 (TQ)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-5TQFP 001	21,20	52,70	5,01	1,54	1,47	1,538	16,29	0,012	0,043	0,063	0,011	0,043	0,026	0,045	0,012
SD1-5TQFP 002	22,11	49,22	3,77	2,76	3,13	0,350	18,40	0,008	0,043	0,056	0,009	0,062	0,022	0,051	0,012
SD1-5TQFP 003	7,96	78,05	2,00	1,33	1,41	0,110	8,95	0,008	0,026	0,036	0,005	0,037	0,019	0,044	0,010
SD1-5TQFP 004	16,65	46,12	5,19	3,61	2,71	0,878	24,34	0,019	0,147	0,096	0,017	0,071	0,037	0,099	0,021
Mean value:	16,98	56,52	3,99	2,31	2,18	0,719	17,00	0,012	0,065	0,062	0,011	0,053	0,026	0,060	0,014
Sigma:	6,47	14,60	1,47	1,07	0,870	0,633	6,36	0,005	0,056	0,025	0,005	0,016	0,008	0,026	0,005
Sigma mean:	3,24	7,30	0,734	0,536	0,435	0,317	3,18	0,003	0,028	0,013	0,003	0,008	0,004	0,013	0,002

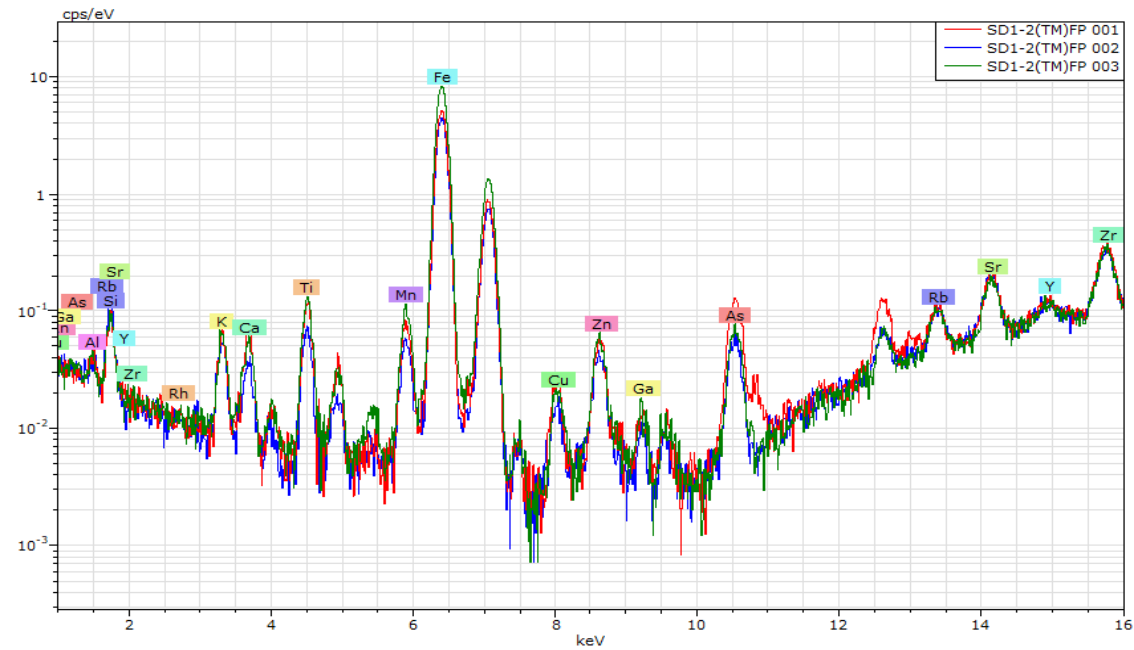
SD1 TM

- SD1-1 TM



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-1(TM)FP 001	16,36	43,85	5,673	2,211	2,492	0,654	28,32	0,02	0,071	0,115	0,017	0,078	0,049	0,069	0,017
SD1-1(TM)FP 002	19,07	47,32	3,451	6,139	1,288	0,383	22,06	0,011	0,039	0,057	0,011	0,044	0,024	0,095	0,015
SD1-1(TM)FP 003	17,17	34,81	4,745	1,821	5,574	0,464	34,99	0,011	0,063	0,128	0,017	0,073	0,04	0,077	0,017
SD1-1(TM)FP 004	18,56	42,8	4,757	1,738	1,791	0,574	29,39	0,016	0,047	0,098	0,014	0,062	0,042	0,09	0,021
Mean value:	17,79	42,19	4,657	2,977	2,786	0,519	28,69	0,014	0,055	0,099	0,015	0,065	0,039	0,083	0,018
Sigma:	1,244	5,285	0,914	2,118	1,923	0,12	5,299	0,005	0,014	0,031	0,003	0,015	0,011	0,012	0,002
Sigma mean:	0,622	2,642	0,457	1,059	0,962	0,06	2,649	0,002	0,007	0,015	0,002	0,008	0,005	0,006	0,001

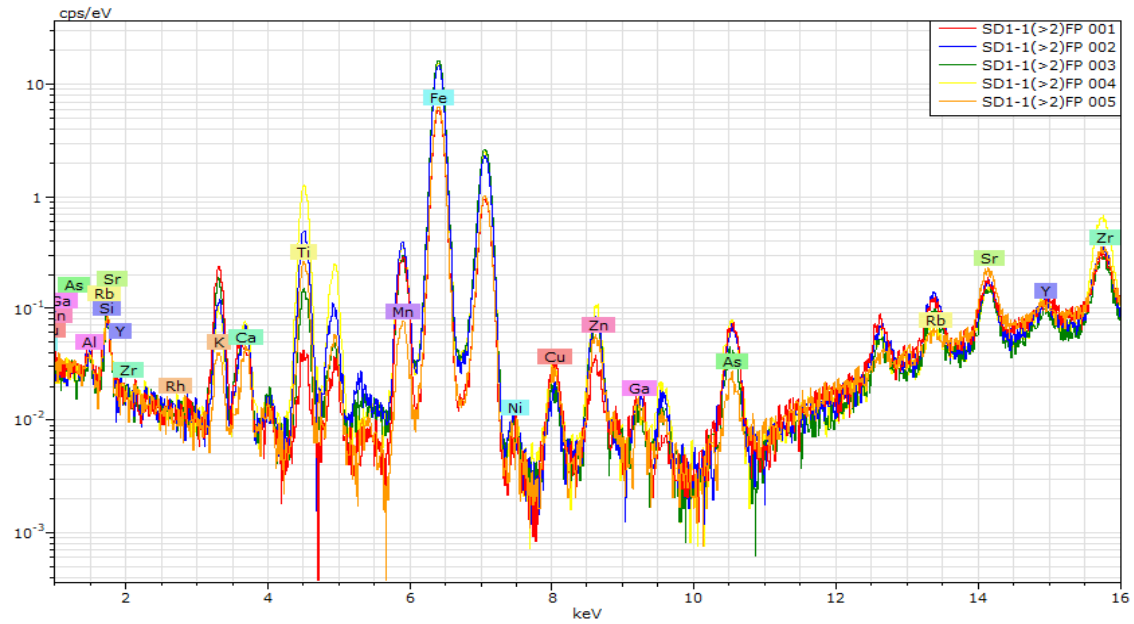
- SD1-2 TM



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-2(TM)FP 001	23,57	45,68	4,35	2,46	2,14	0,425	21,03	0,012	0,052	0,085	0,010	0,088	0,029	0,062	0,015
SD1-2(TM)FP 002	16,35	59,39	4,01	1,20	1,29	0,278	17,26	0,011	0,027	0,057	0,007	0,037	0,023	0,052	0,011
SD1-2(TM)FP 003	19,50	39,22	3,63	1,62	2,05	0,528	33,06	0,018	0,056	0,117	0,016	0,064	0,035	0,070	0,018
Mean value:	19,81	48,09	4,00	1,76	1,83	0,410	23,78	0,014	0,045	0,087	0,011	0,063	0,029	0,061	0,015
Sigma:	3,62	10,30	0,358	0,642	0,466	0,126	8,25	0,004	0,016	0,030	0,005	0,026	0,006	0,009	0,003
Sigma mean:	2,09	5,95	0,206	0,371	0,269	0,072	4,76	0,002	0,009	0,017	0,003	0,015	0,004	0,005	0,002

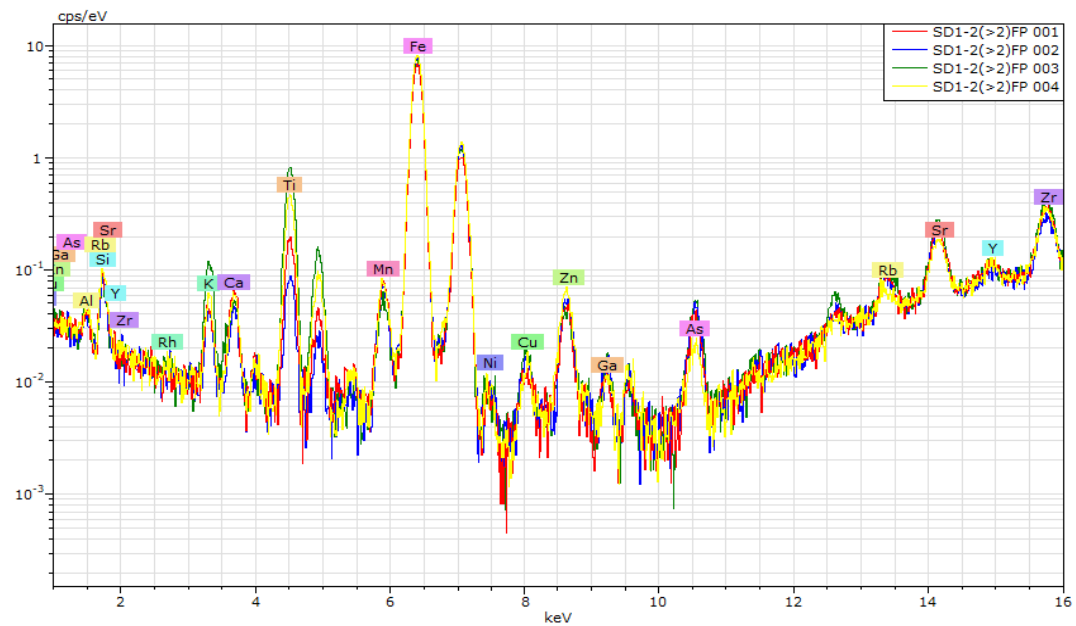
SD1 (> 2 mm)

- SD1-1 (>2mm)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-1(>2)FP 001	25,31	33,49	14,90	1,17	0,750	1,61	22,49	0,013	0,070	0,048	0,020	0,049	0,035	0,048	0,012
SD1-1(>2)FP 002	13,58	18,21	4,68	1,23	5,65	1,90	54,17	0,020	0,062	0,209	0,023	0,073	0,076	0,087	0,025
SD1-1(>2)FP 003	10,49	16,95	6,93	1,11	1,70	1,31	60,95	0,023	0,072	0,209	0,022	0,058	0,052	0,085	0,027
SD1-1(>2)FP 004	9,92	17,95	3,14	1,18	11,70	1,65	53,90	0,020	0,090	0,222	0,017	0,075	0,026	0,069	0,034
SD1-1(>2)FP 005	22,04	40,50	2,65	1,43	4,81	0,458	27,77	0,014	0,076	0,108	0,013	0,019	0,012	0,087	0,015
Mean value:	16,27	25,42	6,46	1,22	4,92	1,39	43,85	0,018	0,074	0,159	0,019	0,055	0,040	0,075	0,023
Sigma:	7,00	10,86	5,00	0,124	4,31	0,558	17,43	0,004	0,011	0,077	0,004	0,023	0,025	0,017	0,009
Sigma mean:	3,13	4,86	2,24	0,055	1,93	0,250	7,79	0,002	0,005	0,035	0,002	0,010	0,011	0,007	0,004

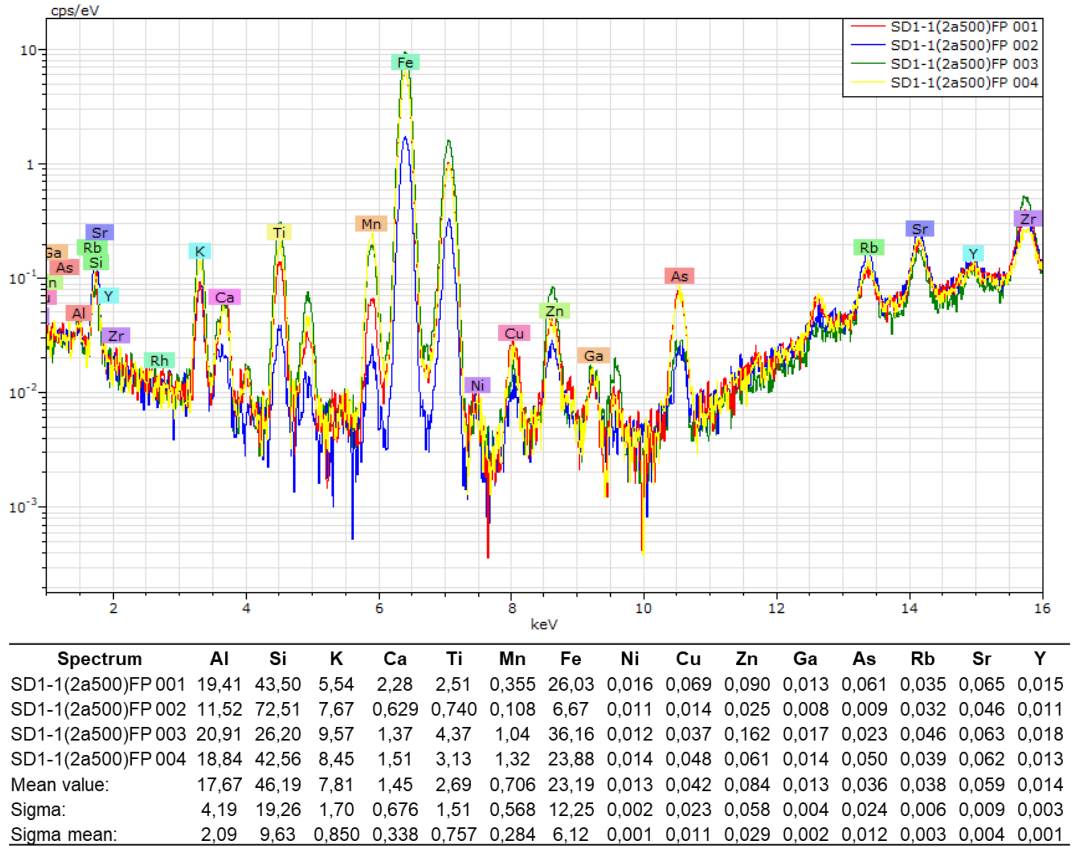
- SD1-2 (>2mm)



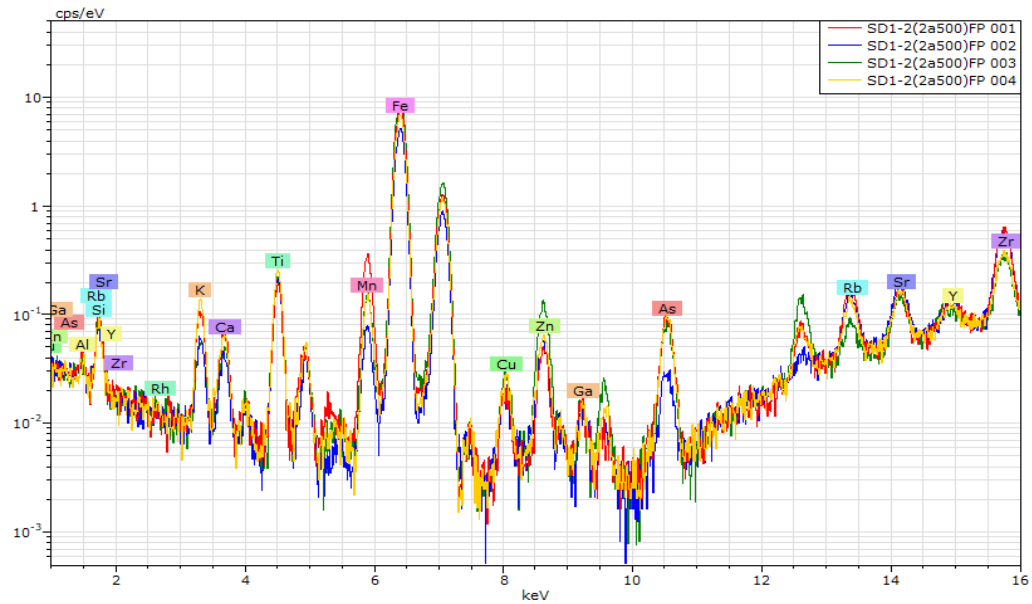
Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-2(>2)FP 001	22,14	42,50	2,83	2,190	3,22	0,406	26,42	0,017	0,027	0,083	0,011	0,028	0,024	0,086	0,015
SD1-2(>2)FP 002	22,01	38,96	2,40	1,440	1,54	0,382	32,88	0,023	0,042	0,114	0,016	0,044	0,028	0,105	0,015
SD1-2(>2)FP 003	23,35	26,89	6,43	1,187	11,57	0,276	29,96	0,018	0,044	0,082	0,015	0,038	0,031	0,103	0,013
SD1-2(>2)FP 004	20,84	37,22	2,75	1,572	6,57	0,377	30,40	0,017	0,031	0,114	0,010	0,016	0,012	0,059	0,016
Mean value:	22,08	36,39	3,60	1,597	5,72	0,360	29,91	0,019	0,036	0,098	0,013	0,031	0,024	0,088	0,015
Sigma:	1,02	6,71	1,89	0,426	4,42	0,057	2,66	0,003	0,008	0,018	0,003	0,012	0,008	0,021	0,001
Sigma mean:	0,512	3,35	0,947	0,213	2,21	0,029	1,33	0,001	0,004	0,009	0,002	0,006	0,004	0,011	0,001

SD1-1 (< 2 mm e > 500 µm)

- SD1-1 (< 2 mm e > 500 µm)

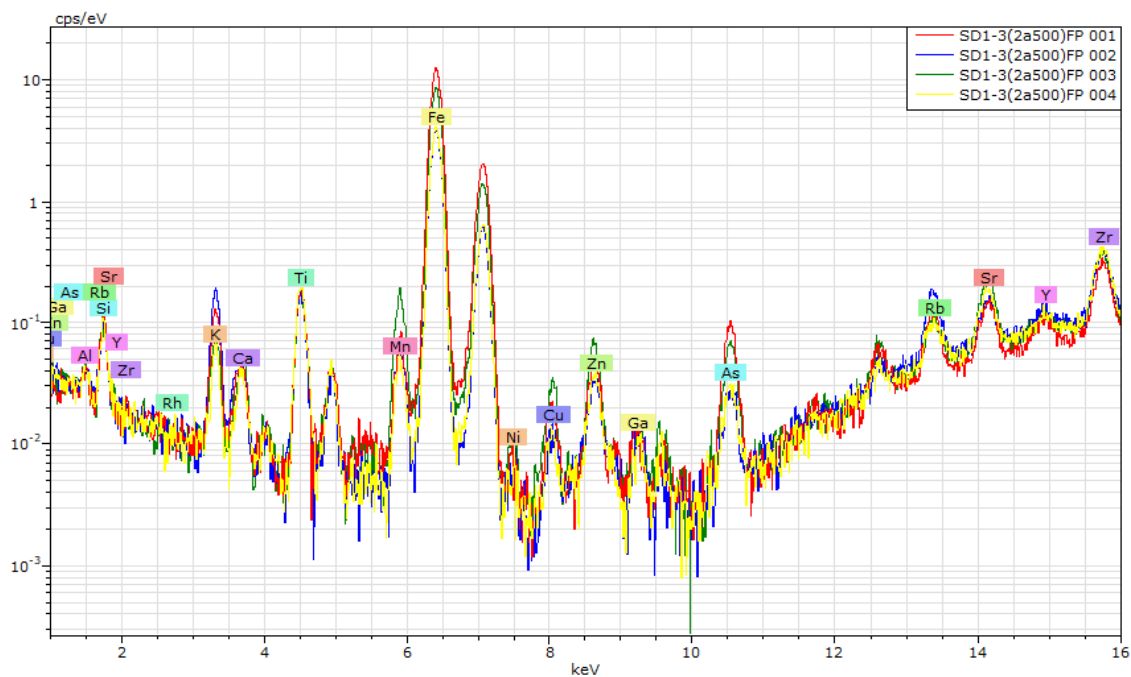


- SD1-2 (< 2 mm e > 500 µm)



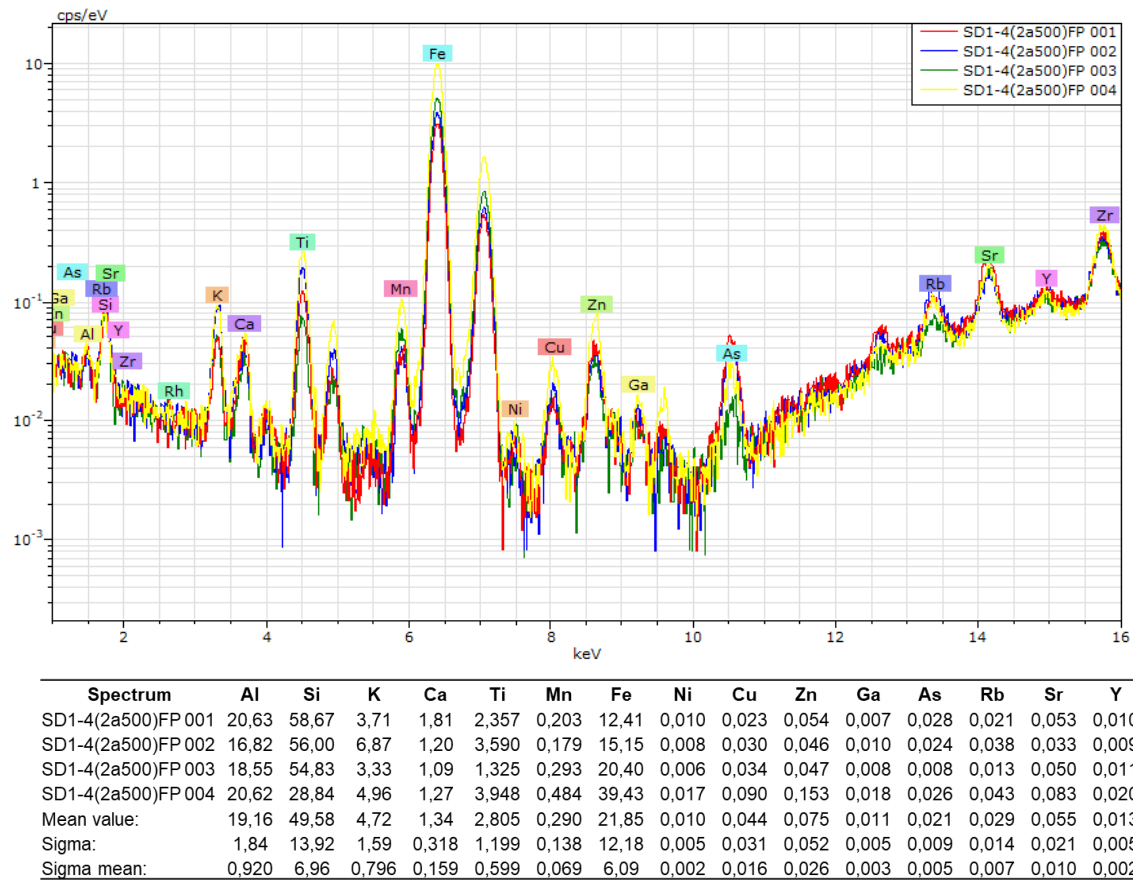
Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-2(2a500)FP 001	20,14	37,22	5,74	1,71	2,81	1,83	30,17	0,013	0,040	0,076	0,016	0,075	0,070	0,059	0,029
SD1-2(2a500)FP 002	22,39	45,23	4,18	1,39	3,90	0,424	22,17	0,012	0,037	0,090	0,012	0,022	0,050	0,063	0,025
SD1-2(2a500)FP 003	18,49	33,76	2,95	1,31	3,17	0,766	38,95	0,018	0,078	0,285	0,018	0,083	0,030	0,061	0,027
SD1-2(2a500)FP 004	17,41	37,19	8,28	1,90	4,29	0,825	29,68	0,021	0,063	0,117	0,013	0,077	0,049	0,054	0,019
Mean value:	19,61	38,35	5,29	1,58	3,54	0,961	30,24	0,016	0,054	0,142	0,015	0,064	0,050	0,059	0,025
Sigma:	2,16	4,87	2,30	0,277	0,675	0,605	6,86	0,004	0,019	0,097	0,003	0,028	0,016	0,004	0,005
Sigma mean:	1,08	2,43	1,15	0,139	0,338	0,303	3,43	0,002	0,010	0,048	0,001	0,014	0,008	0,002	0,002

- SD1-3 (< 2 mm e > 500 µm)

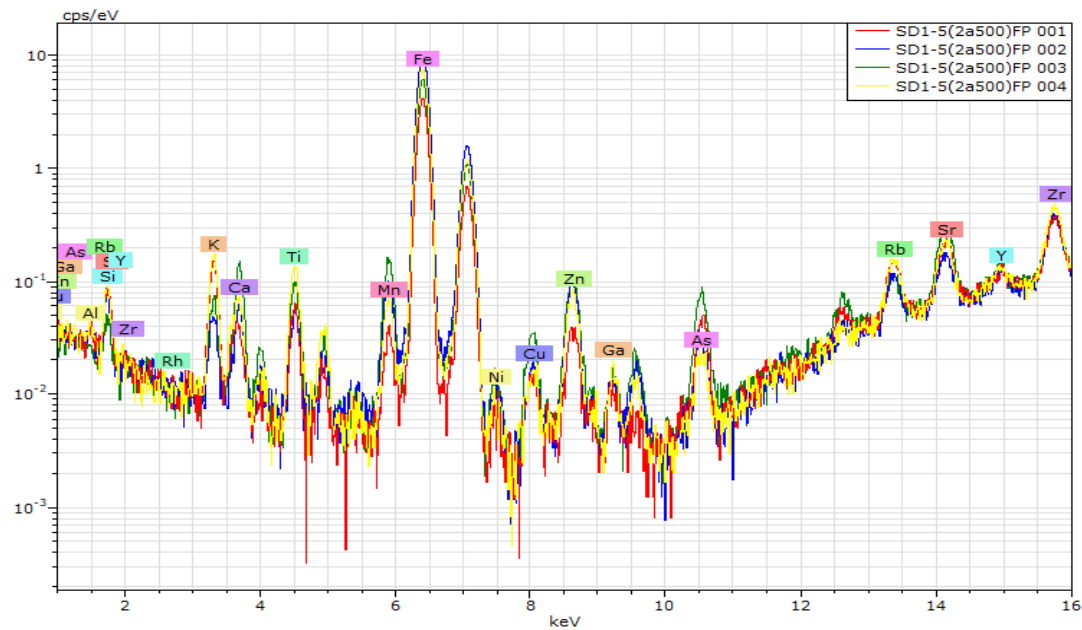


Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-3(2a500)FP 001	14,44	31,29	5,82	0,870	2,31	0,266	44,58	0,010	0,062	0,100	0,018	0,096	0,054	0,059	0,022
SD1-3(2a500)FP 002	19,74	44,70	13,77	1,40	3,36	0,346	16,47	0,009	0,022	0,043	0,010	0,017	0,052	0,032	0,011
SD1-3(2a500)FP 003	20,11	36,15	4,48	1,51	2,78	0,909	33,60	0,018	0,079	0,129	0,017	0,059	0,039	0,093	0,020
SD1-3(2a500)FP 004	21,15	51,22	4,65	1,43	3,93	0,275	17,14	0,008	0,020	0,057	0,010	0,020	0,025	0,048	0,011
Mean value:	18,86	40,84	7,18	1,30	3,10	0,449	27,95	0,011	0,046	0,082	0,014	0,048	0,042	0,058	0,016
Sigma:	3,01	8,87	4,43	0,291	0,702	0,309	13,63	0,005	0,029	0,039	0,004	0,037	0,013	0,026	0,006
Sigma mean:	1,50	4,43	2,22	0,146	0,351	0,154	6,81	0,002	0,015	0,020	0,002	0,019	0,007	0,013	0,003

- SD1-4 (< 2 mm e > 500 µm)



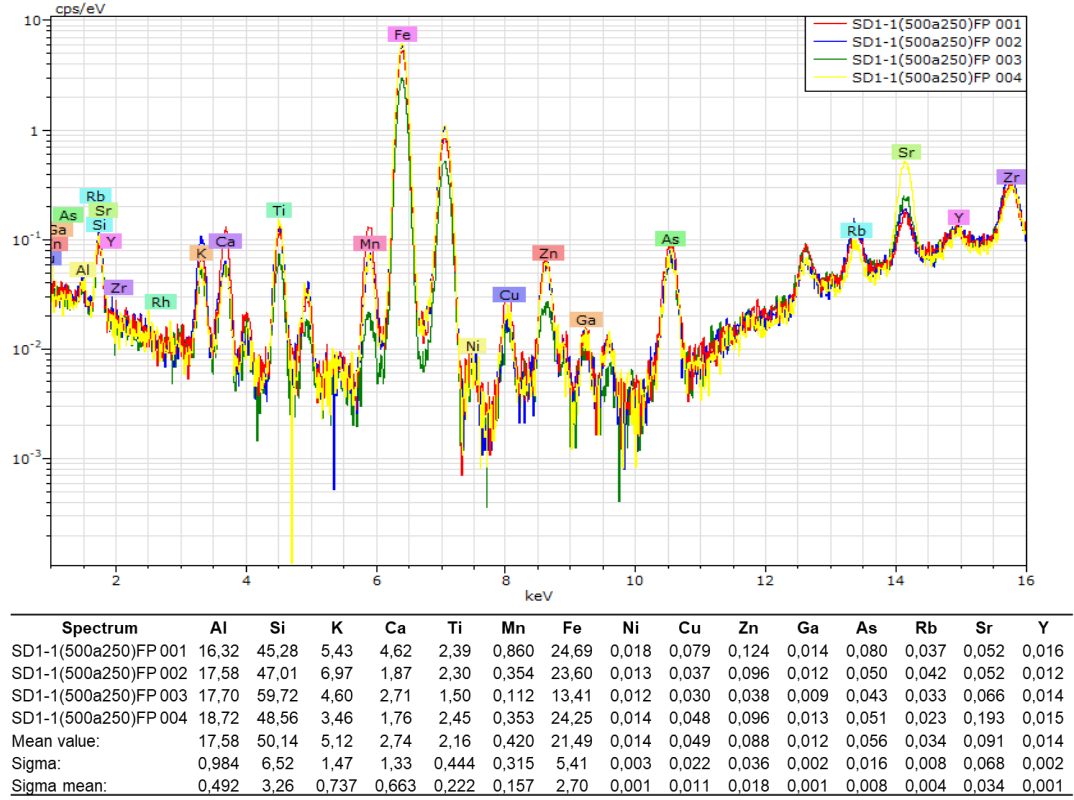
- SD1-5 (< 2 mm e > 500 µm)



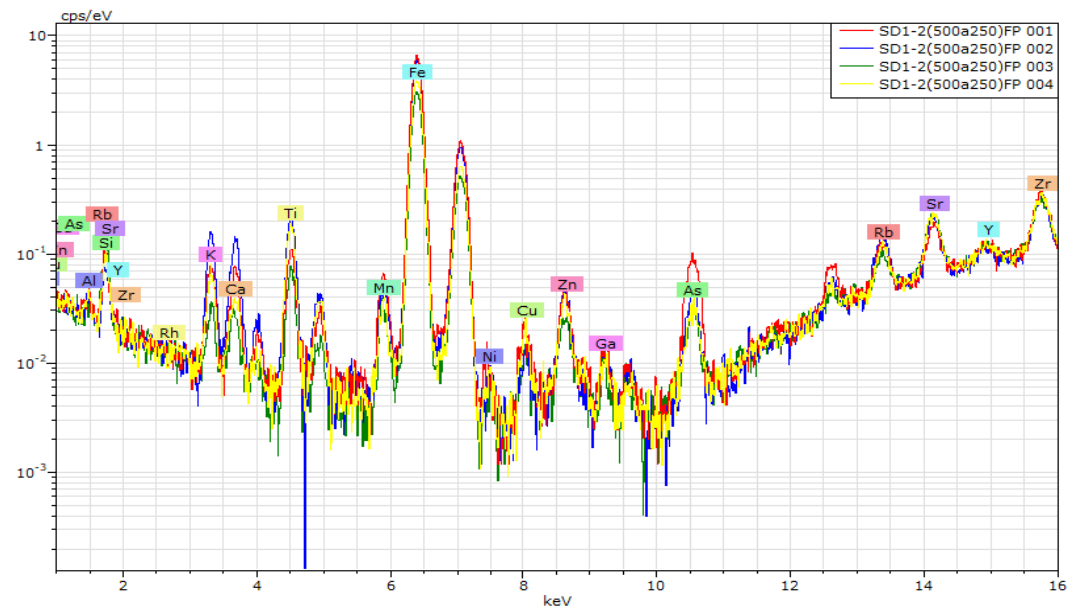
Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-5(2a500)FP 001	20,75	45,75	12,05	1,37	1,16	0,190	18,45	0,014	0,032	0,058	0,011	0,030	0,048	0,068	0,010
SD1-5(2a500)FP 002	21,08	27,94	2,66	1,76	0,807	0,496	44,67	0,033	0,061	0,270	0,020	0,038	0,056	0,088	0,023
SD1-5(2a500)FP 003	12,38	28,25	6,25	6,95	2,65	1,383	40,99	0,067	0,163	0,413	0,031	0,122	0,070	0,247	0,037
SD1-5(2a500)FP 004	19,23	35,43	10,00	2,06	2,31	0,331	30,25	0,017	0,037	0,145	0,016	0,017	0,058	0,084	0,017
Mean value:	18,36	34,34	7,74	3,04	1,73	0,600	33,59	0,033	0,073	0,222	0,019	0,052	0,058	0,122	0,022
Sigma:	4,07	8,36	4,15	2,62	0,887	0,537	11,80	0,024	0,061	0,155	0,009	0,048	0,009	0,084	0,011
Sigma mean:	2,03	4,18	2,08	1,31	0,444	0,268	5,90	0,012	0,031	0,077	0,004	0,024	0,005	0,042	0,006

SD1 (<500 µm e >250 µm)

- SD1-1 (<500 µm e >250 µm)

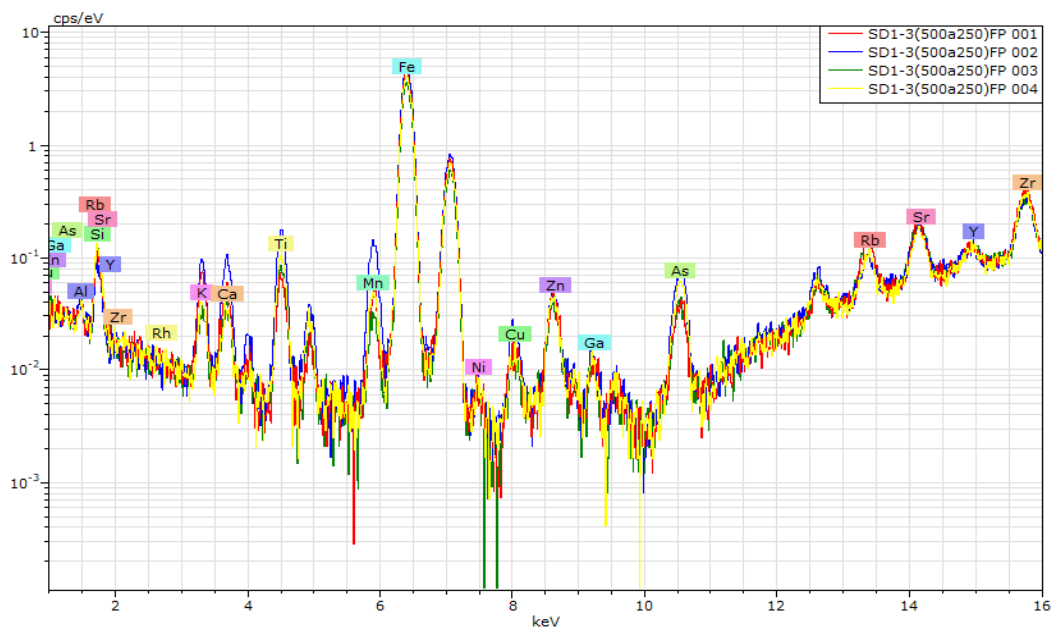


- SD1-2 (<500 µm e >250 µm)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-2(500a250)FP 001	17,90	45,53	5,24	2,39	1,86	0,348	26,39	0,018	0,052	0,081	0,013	0,079	0,041	0,058	0,013
SD1-2(500a250)FP 002	19,16	34,01	10,46	4,85	4,13	0,274	26,81	0,013	0,026	0,080	0,016	0,039	0,054	0,076	0,010
SD1-2(500a250)FP 003	11,12	71,98	2,26	1,01	1,34	0,160	11,96	0,009	0,016	0,031	0,005	0,016	0,018	0,053	0,010
SD1-2(500a250)FP 004	20,71	52,77	5,16	1,41	3,47	0,162	16,09	0,012	0,033	0,047	0,008	0,020	0,028	0,063	0,011
Mean value:	17,22	51,07	5,78	2,41	2,70	0,236	20,31	0,013	0,032	0,060	0,010	0,038	0,035	0,062	0,011
Sigma:	4,23	15,94	3,41	1,72	1,31	0,092	7,46	0,004	0,015	0,025	0,005	0,029	0,015	0,010	0,001
Sigma mean:	2,11	7,97	1,71	0,862	0,657	0,046	3,73	0,002	0,007	0,013	0,002	0,014	0,008	0,005	0,001

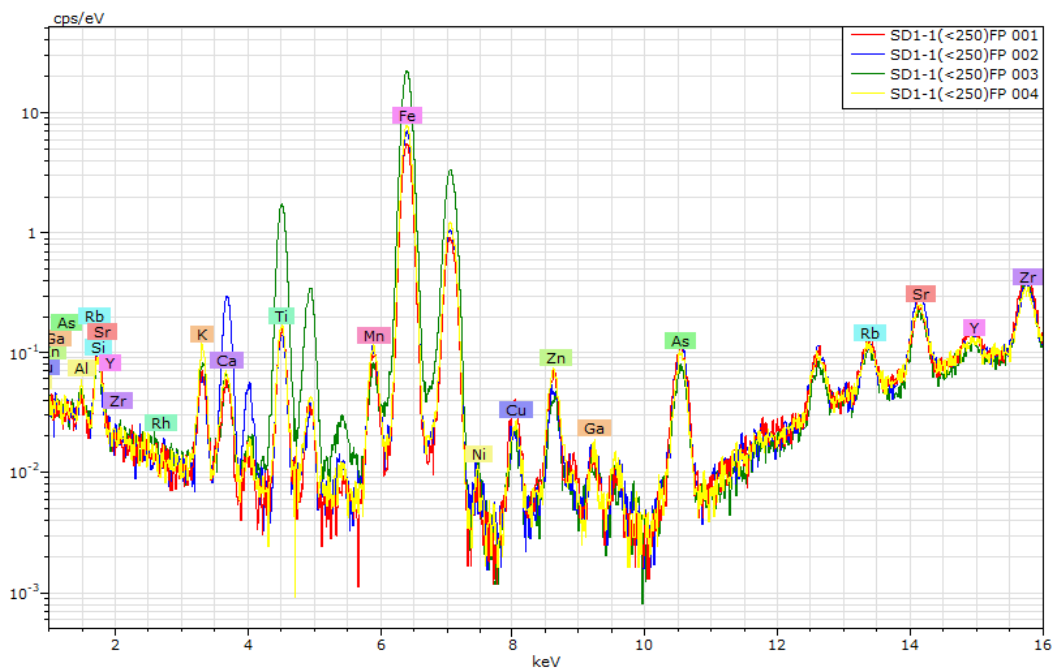
- SD1-3 (<500 μm e >250 μm)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-3(500a250)FP 001	16,65	55,69	5,63	1,83	1,27	0,213	18,46	0,011	0,035	0,066	0,009	0,026	0,041	0,051	0,012
SD1-3(500a250)FP 002	21,86	43,46	6,24	3,38	3,10	0,780	20,90	0,011	0,048	0,069	0,012	0,054	0,024	0,053	0,014
SD1-3(500a250)FP 003	16,88	61,96	2,68	1,49	1,66	0,161	14,94	0,010	0,024	0,049	0,009	0,024	0,039	0,054	0,011
SD1-3(500a250)FP 004	16,54	61,72	2,75	1,15	1,94	0,234	15,46	0,008	0,022	0,055	0,008	0,035	0,024	0,040	0,013
Mean value:	17,98	55,71	4,33	1,96	1,99	0,347	17,44	0,010	0,032	0,060	0,010	0,035	0,032	0,050	0,012
Sigma:	2,59	8,67	1,88	0,983	0,787	0,290	2,78	0,002	0,012	0,009	0,001	0,014	0,009	0,006	0,001
Sigma mean:	1,29	4,33	0,938	0,492	0,394	0,145	1,39	0,001	0,006	0,005	0,001	0,007	0,005	0,003	0,001

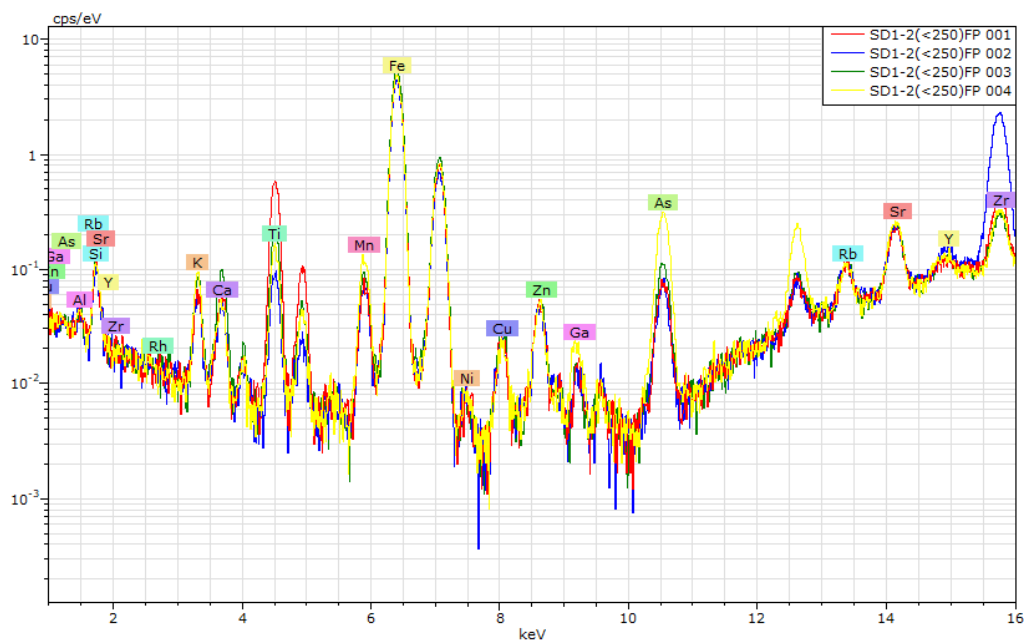
SD1 (< 250 μm)

- SD1-1 (< 250 μm)



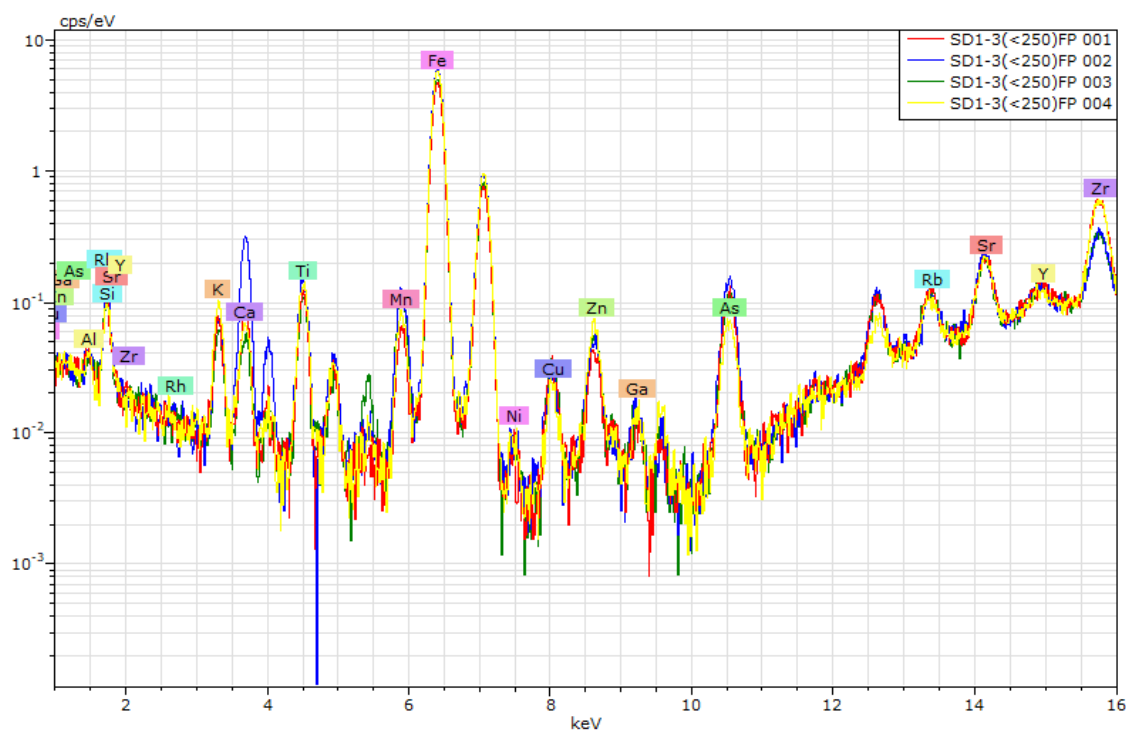
Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-1(<250)FP 001	18,14	52,41	4,13	1,77	2,47	0,464	20,25	0,011	0,075	0,082	0,010	0,071	0,032	0,064	0,025
SD1-1(<250)FP 002	16,13	41,27	3,30	9,29	2,24	0,518	26,86	0,012	0,048	0,078	0,014	0,079	0,032	0,108	0,027
SD1-1(<250)FP 003	8,43	13,71	1,57	0,625	11,45	0,177	63,63	0,021	0,056	0,080	0,014	0,069	0,042	0,096	0,023
SD1-1(<250)FP 004	21,22	36,13	6,19	2,03	2,62	0,567	30,80	0,015	0,062	0,132	0,015	0,076	0,035	0,094	0,017
Mean value:	15,98	35,88	3,80	3,43	4,69	0,432	35,38	0,015	0,060	0,093	0,013	0,074	0,035	0,091	0,023
Sigma:	5,45	16,26	1,92	3,95	4,51	0,175	19,32	0,004	0,011	0,026	0,002	0,005	0,005	0,019	0,004
Sigma mean:	2,73	8,13	0,960	1,98	2,25	0,087	9,66	0,002	0,006	0,013	0,001	0,002	0,002	0,009	0,002

- SD1-2 (< 250 μm)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-2(<250)FP 001	15,52	49,81	3,77	1,76	9,31	0,389	19,16	0,010	0,045	0,065	0,010	0,048	0,024	0,063	0,011
SD1-2(<250)FP 002	22,20	52,40	4,09	1,66	1,71	0,370	17,29	0,016	0,042	0,065	0,011	0,044	0,026	0,062	0,018
SD1-2(<250)FP 003	16,25	48,54	5,50	3,06	3,63	0,476	22,20	0,011	0,055	0,073	0,011	0,072	0,030	0,073	0,015
SD1-2(<250)FP 004	20,76	50,31	5,87	1,47	2,56	0,640	18,01	0,012	0,036	0,057	0,018	0,148	0,024	0,071	0,017
Mean value:	18,68	50,26	4,81	1,99	4,30	0,469	19,17	0,012	0,045	0,065	0,012	0,078	0,026	0,067	0,015
Sigma:	3,30	1,60	1,03	0,727	3,43	0,123	2,17	0,003	0,008	0,007	0,003	0,048	0,003	0,006	0,003
Sigma mean:	1,65	0,802	0,516	0,364	1,72	0,062	1,08	0,001	0,004	0,003	0,002	0,024	0,001	0,003	0,001

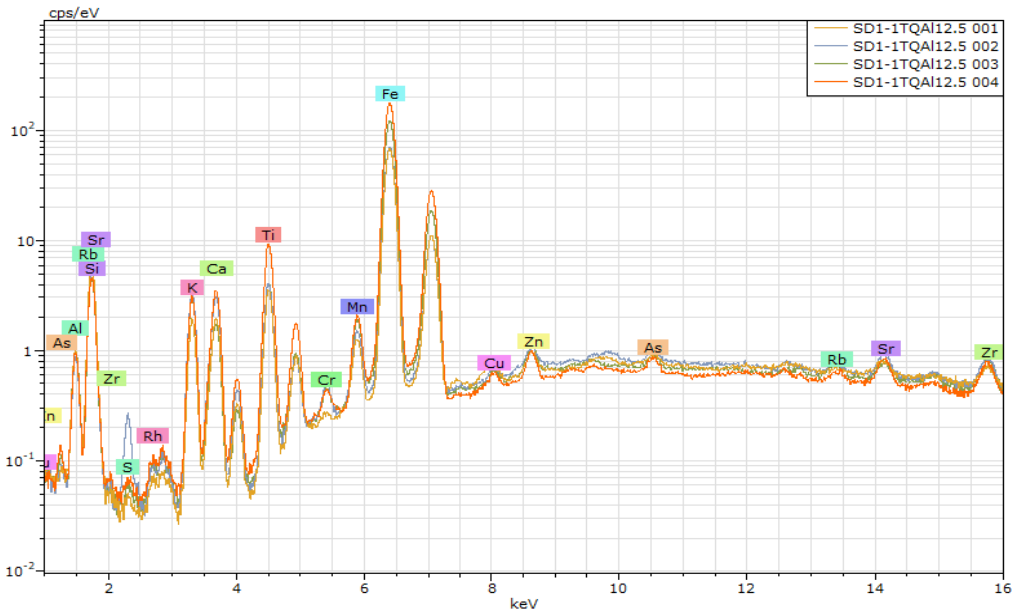
- SD1-3 (<250 μm)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
SD1-3(<250)FP 001	20,68	51,45	4,92	2,76	2,03	0,295	17,57	0,010	0,059	0,053	0,008	0,068	0,030	0,054	0,017
SD1-3(<250)FP 002	18,73	42,83	4,08	9,33	2,45	0,633	21,62	0,010	0,053	0,066	0,012	0,090	0,027	0,061	0,016
SD1-3(<250)FP 003	18,31	52,72	4,16	1,97	1,95	0,665	19,85	0,017	0,074	0,077	0,011	0,075	0,034	0,060	0,017
SD1-3(<250)FP 004	19,20	45,71	6,46	2,24	2,45	0,428	23,17	0,016	0,046	0,107	0,012	0,053	0,030	0,064	0,013
Mean value:	19,23	48,18	4,91	4,07	2,22	0,505	20,55	0,013	0,058	0,076	0,011	0,071	0,030	0,060	0,016
Sigma:	1,03	4,69	1,10	3,52	0,267	0,175	2,41	0,004	0,012	0,023	0,002	0,015	0,003	0,004	0,002
Sigma mean:	0,516	2,35	0,552	1,76	0,134	0,088	1,20	0,002	0,006	0,011	0,001	0,008	0,002	0,002	0,001

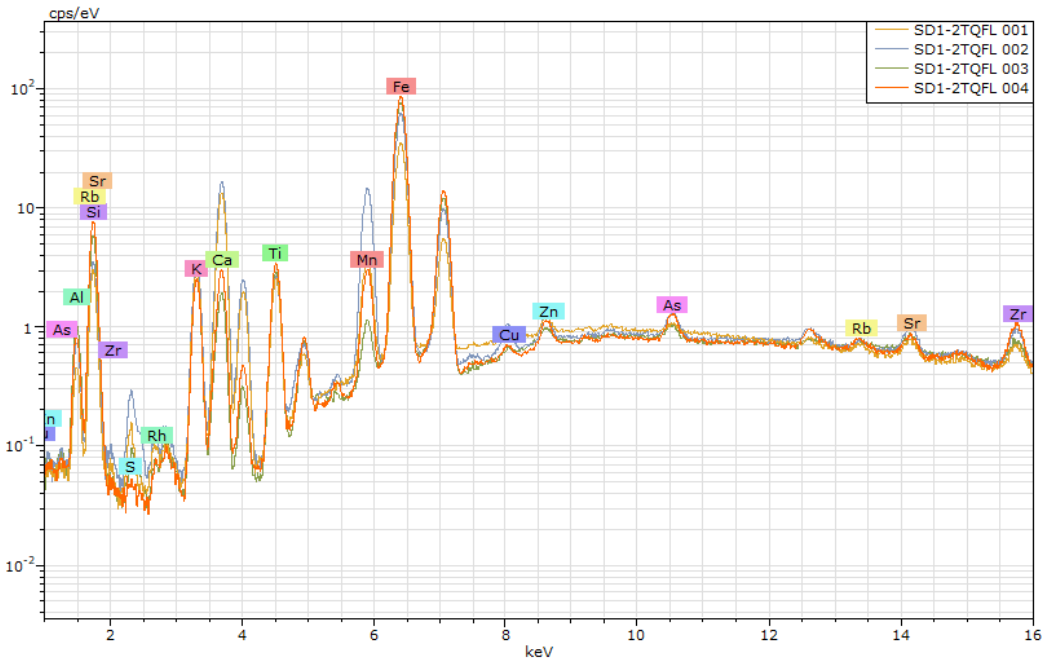
Filtro Al12.5

- SD1-1 (TQ)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-1TQAl12.5 001	17,67	63,06		3,64	1,81	1,74		0,202	11,71	0,042	0,056	0,029	0,012	0,038
SD1-1TQAl12.5 002	16,62	57,51	1,14	6,38	2,85	2,09	0,071	0,254	12,87	0,023	0,061	0,041	0,031	0,067
SD1-1TQAl12.5 003	20,18	50,00		5,00	1,37	1,84	0,048	0,295	21,02	0,029	0,084	0,040	0,046	0,054
SD1-1TQAl12.5 004	17,50	43,27		4,05	2,32	3,48	0,040	0,300	28,78	0,032	0,076	0,045	0,032	0,084
Mean value:	17,99	53,46	1,14	4,77	2,09	2,29	0,053	0,263	18,59	0,031	0,069	0,039	0,030	0,061
Sigma:	1,53	8,65		1,22	0,640	0,808	0,016	0,045	7,95	0,008	0,013	0,007	0,014	0,020
Sigma mean:	0,766	4,32		0,608	0,320	0,404	0,008	0,023	3,98	0,004	0,007	0,004	0,007	0,010

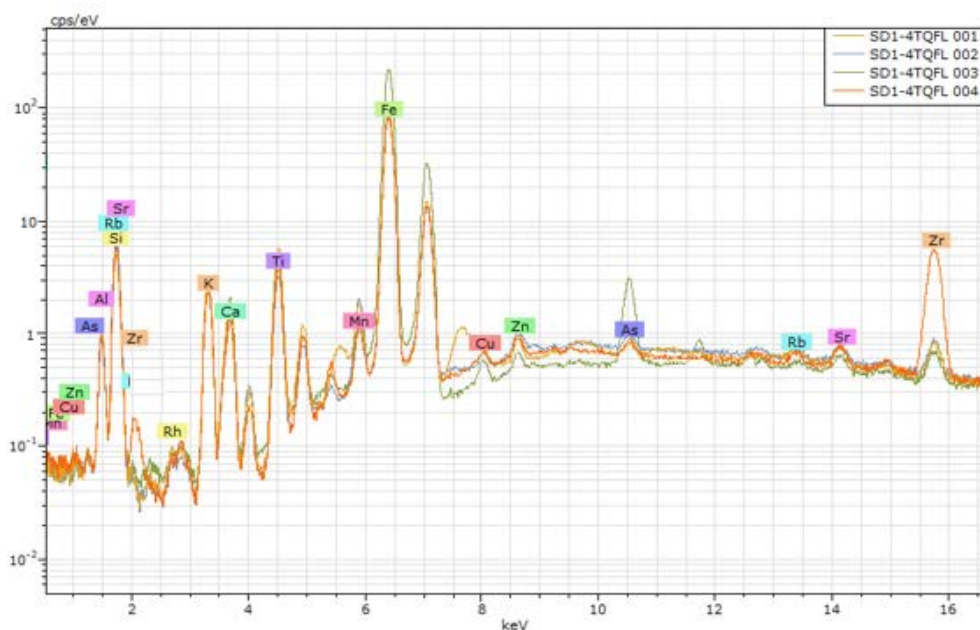
- SD1-2 (TQ)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-2TQFL 001	12,90	46,03	0,723	7,24	18,47	2,21	1,33	10,82	0,040	0,089	0,044	0,033	0,070
SD1-2TQFL 002	16,16	41,13	1,18	6,18	15,98	1,57	3,86	13,52	0,082	0,102	0,097	0,027	0,101
SD1-2TQFL 003	18,18	60,48	0,277	4,59	1,71	1,40	0,152	13,04	0,014	0,044	0,038	0,021	0,041
SD1-2TQFL 004	12,64	65,37		4,06	2,42	1,46	0,510	13,31	0,021	0,062	0,068	0,029	0,045
Mean value:	14,97	53,25	0,726	5,52	9,64	1,66	1,46	12,67	0,039	0,074	0,062	0,028	0,064
Sigma:	2,67	11,52	0,450	1,46	8,82	0,373	1,67	1,25	0,030	0,026	0,027	0,005	0,027
Sigma mean:	1,34	5,76	0,225	0,730	4,41	0,186	0,837	0,627	0,015	0,013	0,014	0,003	0,014

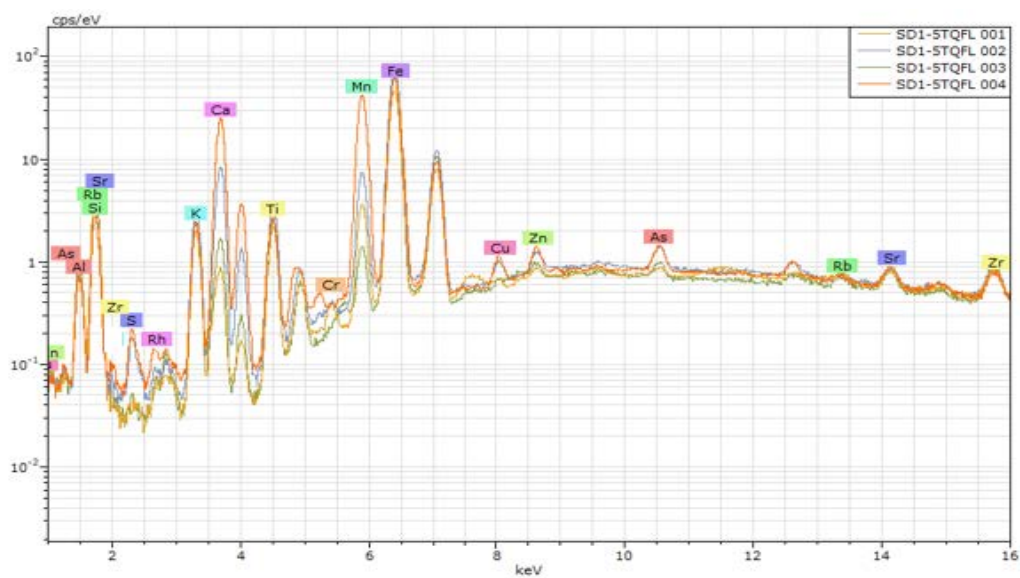
- SD1-3 (TQ) → sem resultados

- SD1-4 (TQ)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-4TQFL 001	19,22	54,24	5,30	1,68	2,70	0,308	16,36	0,037	0,050	0,026	0,027	0,050
SD1-4TQFL 002	14,63	63,60	4,62	1,82	1,48	0,338	13,34	0,024	0,057	0,037	0,027	0,043
SD1-4TQFL 003	16,06	44,14	3,47	1,01	1,51	0,131	33,07	0,042	0,042	0,459	0,023	0,046
SD1-4TQFL 004	17,74	60,57	4,38	1,11	1,79	0,154	14,06	0,029	0,052	0,037	0,032	0,050
Mean value:	16,91	55,64	4,44	1,40	1,87	0,233	19,20	0,033	0,050	0,140	0,027	0,047
Sigma:	2,00	8,60	0,754	0,404	0,571	0,105	9,33	0,008	0,006	0,213	0,004	0,004
Sigma mean:	0,999	4,30	0,377	0,202	0,286	0,053	4,67	0,004	0,003	0,106	0,002	0,002

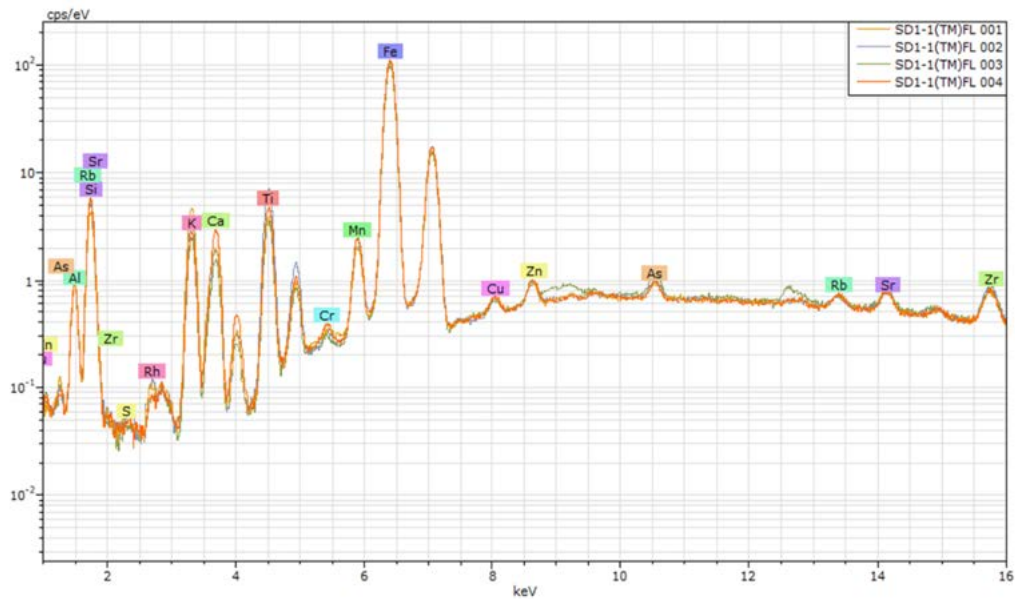
- SD1-5 (TQ)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-5TQFL 001	20,43	64,24		4,20	0,792	1,15	0,048	0,722	8,27	0,017	0,036	0,026	0,029	0,042
SD1-5TQFL 002	16,58	50,47	0,693	5,72	7,92	1,94		1,66	14,68	0,064	0,081	0,094	0,028	0,066
SD1-5TQFL 003	19,63	60,89		4,88	1,66	1,31		0,248	11,19	0,014	0,046	0,044	0,027	0,058
SD1-5TQFL 004	16,63	32,49	0,687	3,59	20,79	1,57		11,06	12,67	0,106	0,126	0,130	0,036	0,094
Mean value:	18,32	52,02	0,690	4,60	7,79	1,49	0,048	3,42	11,70	0,050	0,072	0,074	0,030	0,065
Sigma:	2,01	14,28	0,004	0,913	9,23	0,347	0	5,13	2,70	0,043	0,041	0,047	0,004	0,021
Sigma mean:	1,00	7,14	0,002	0,457	4,62	0,174	0	2,56	1,35	0,022	0,020	0,024	0,002	0,011

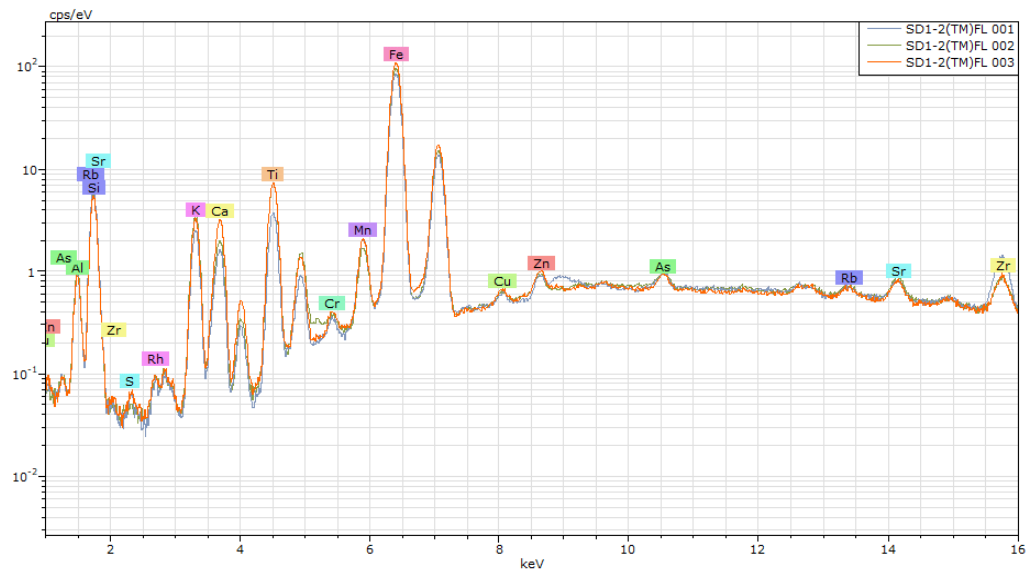
SD1 (TM)

- SD1-1 (TM)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-1(TM)FL 001	20,00	48,745	0,128	8,02	1,69	1,87		0,356	18,96	0,036	0,058	0,045	0,041	0,059
SD1-1(TM)FL 002	17,54	52,453		5,79	1,50	3,12	0,024	0,348	18,99	0,035	0,056	0,054	0,034	0,056
SD1-1(TM)FL 003	17,35	58,534		4,25	1,27	1,59		0,446	16,32	0,027	0,052	0,078	0,028	0,055
SD1-1(TM)FL 004	15,98	56,205		4,52	2,38	2,07	0,035	0,400	18,17	0,034	0,068	0,046	0,040	0,052
Mean value:	17,72	53,984	0,128	5,65	1,71	2,17	0,029	0,387	18,11	0,033	0,059	0,056	0,036	0,056
Sigma:	1,67	4,2985	0	1,72	0,478	0,669	0,007	0,045	1,25	0,004	0,007	0,016	0,006	0,003
Sigma mean:	0,835	2,15	0,000	0,860	0,239	0,334	0,004	0,022	0,626	0,002	0,003	0,008	0,003	0,002

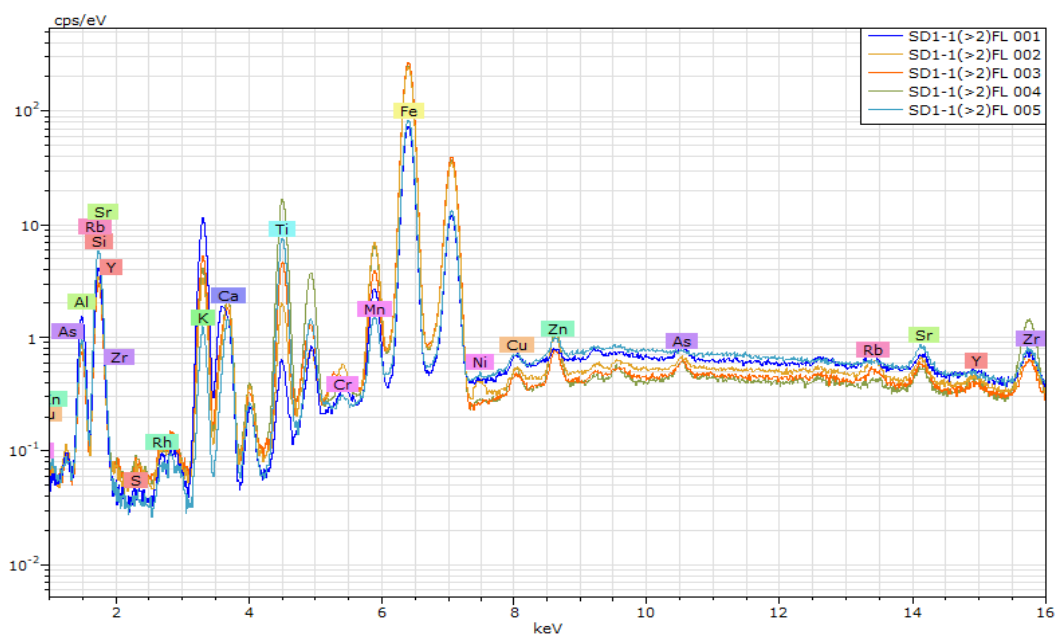
- SD1-2 (TM)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-2(TM)FL 001	15,93	61,29	0,142	4,48	1,40	1,76	0,033	0,356	14,41	0,026	0,049	0,048	0,030	0,053
SD1-2(TM)FL 002	17,48	55,70		5,75	1,59	3,22		0,267	15,80	0,020	0,050	0,043	0,030	0,063
SD1-2(TM)FL 003	16,44	53,50	0,127	5,14	2,56	3,19	0,037	0,343	18,42	0,032	0,065	0,046	0,033	0,062
Mean value:	16,61	56,83	0,134	5,12	1,85	2,73	0,035	0,322	16,21	0,026	0,055	0,046	0,031	0,059
Sigma:	0,789	4,01	0,010	0,637	0,627	0,832	0,003	0,048	2,03	0,006	0,009	0,002	0,002	0,006
Sigma mean:	0,455	2,32	0,006	0,368	0,362	0,481	0,002	0,028	1,17	0,003	0,005	0,001	0,001	0,003

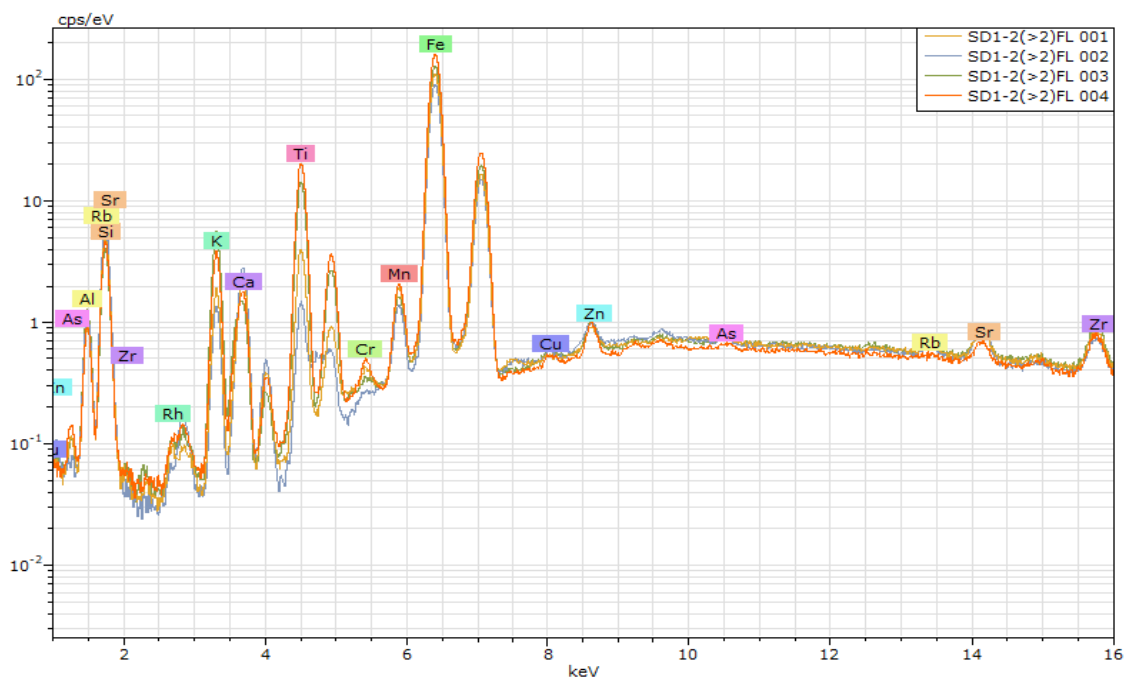
SD1 (> 2 mm)

- SD1-1 (> 2 mm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y
SD1-1(>2)FL 001	25,72	43,24		17,48	1,01	0,292	0,033	0,470	11,61		0,029	0,026	0,023	0,031	0,036	
SD1-1(>2)FL 002	17,31	33,69	0,093	4,24	1,30	0,719	0,056	1,22	40,99	0,025	0,038	0,124	0,033	0,052	0,076	0,024
SD1-1(>2)FL 003	15,19	28,41	0,079	6,35	1,05	1,67		0,643	46,31		0,038	0,090	0,040	0,040	0,076	0,018
SD1-1(>2)FL 004	16,79	29,89	0,106	4,59	1,17	5,53	0,030	1,09	40,46		0,044	0,149	0,040	0,015	0,056	0,036
SD1-1(>2)FL 005	17,49	60,95		2,20	1,28	3,47		0,238	14,21		0,029	0,050	0,008	0,010	0,061	0,008
Mean value:	18,50	39,24	0,093	6,97	1,16	2,34	0,040	0,732	30,72	0,025	0,036	0,088	0,029	0,030	0,061	0,022
Sigma:	4,14	13,44	0,013	6,06	0,131	2,16	0,014	0,415	16,44	0	0,006	0,051	0,013	0,017	0,017	0,012
Sigma mean:	1,85	6,01	0,006	2,71	0,059	0,968	0,006	0,185	7,35	0	0,003	0,023	0,006	0,008	0,007	0,005

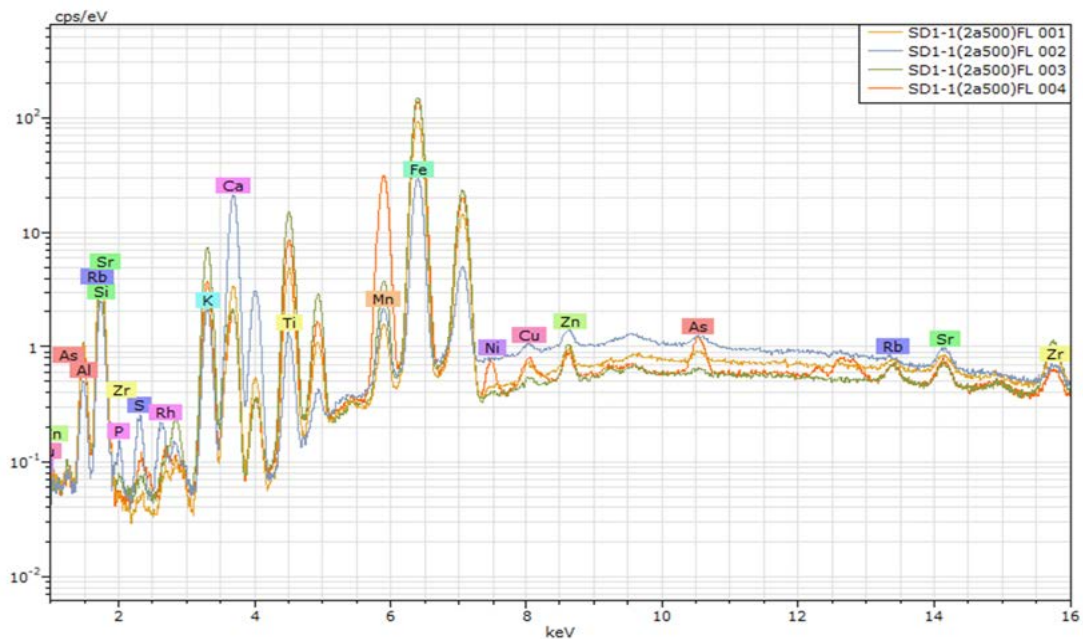
- SD1-2 (> 2 mm)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-2(>2)FL 001	18,40	54,53	3,28	2,03	1,85	0,037	0,316	19,38	0,010	0,056	0,021	0,025	0,080
SD1-2(>2)FL 002	18,99	61,28	2,28	2,40	0,614		0,193	14,06	0,013	0,056	0,014	0,021	0,074
SD1-2(>2)FL 003	22,86	40,94	7,97	0,969	5,82		0,245	20,98	0,019	0,069	0,024	0,030	0,080
SD1-2(>2)FL 004	16,61	42,00	5,00	1,15	7,57	0,054	0,314	27,13	0,016	0,079	0,015	0,016	0,055
Mean value:	19,21	49,69	4,63	1,64	3,96	0,045	0,267	20,39	0,015	0,065	0,018	0,023	0,072
Sigma:	2,63	9,89	2,49	0,688	3,27	0,012	0,059	5,38	0,004	0,011	0,005	0,006	0,012
Sigma mean:	1,32	4,94	1,25	0,344	1,64	0,006	0,030	2,69	0,002	0,006	0,002	0,003	0,006

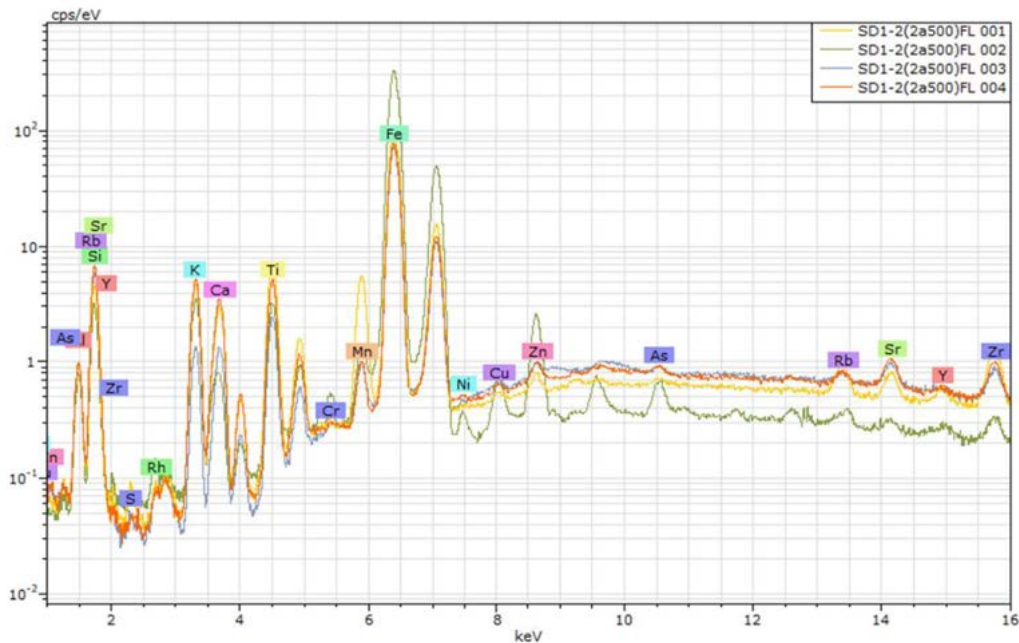
SD1 (< 2mm e > 500 µm)

- SD1-1 (< 2mm e > 500 µm)



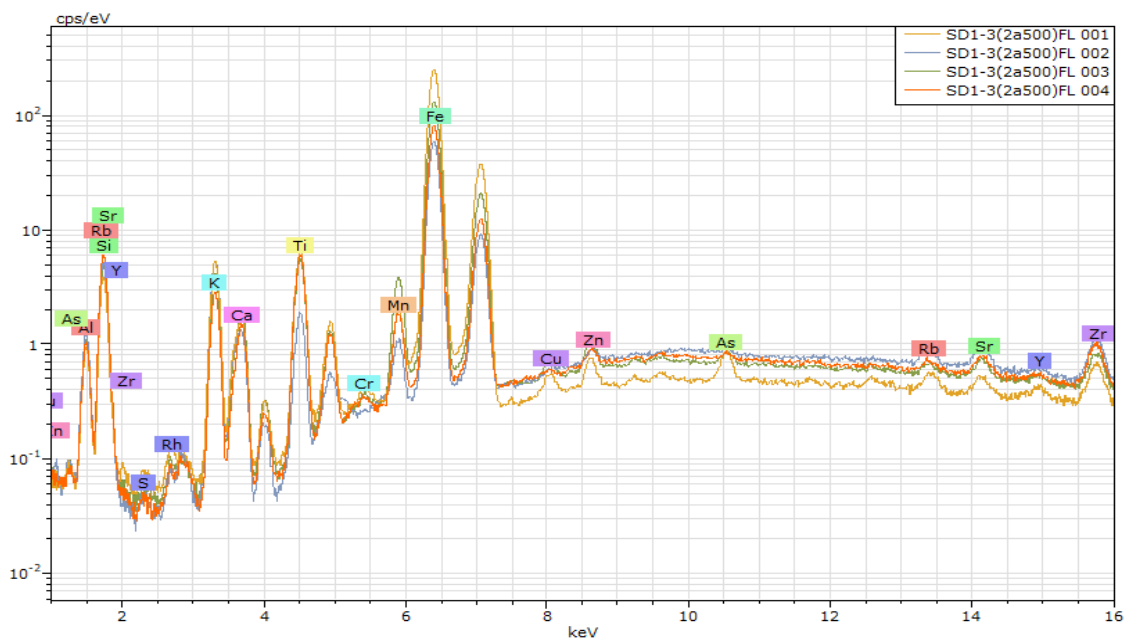
Spectrum	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-1(2a500)FL 001	19,03	55,43			4,82	2,88	2,20	0,240	15,21		0,031	0,048	0,027	0,029	0,051
SD1-1(2a500)FL 002	14,83	39,78	0,881	1,30	4,80	27,25	1,13	0,660	9,03		0,045	0,108	0,061	0,029	0,103
SD1-1(2a500)FL 003	19,61	38,25			9,70	1,32	5,86	0,666	24,36		0,017	0,087	0,014	0,050	0,056
SD1-1(2a500)FL 004	16,19	47,10		0,213	4,95	1,34	3,19	5,74	20,88	0,060	0,060	0,056	0,100	0,046	0,067
Mean value:	17,41	45,14	0,881	0,754	6,07	8,20	3,10	1,83	17,37	0,060	0,038	0,075	0,050	0,039	0,069
Sigma:	2,28	7,88	0	0,766	2,42	12,72	2,03	2,62	6,72	0	0,018	0,028	0,038	0,011	0,024
Sigma mean:	1,14	3,94	0	0,383	1,21	6,36	1,01	1,31	3,36	0	0,009	0,014	0,019	0,006	0,012

- SD1-2 (< 2mm e > 500 µm)



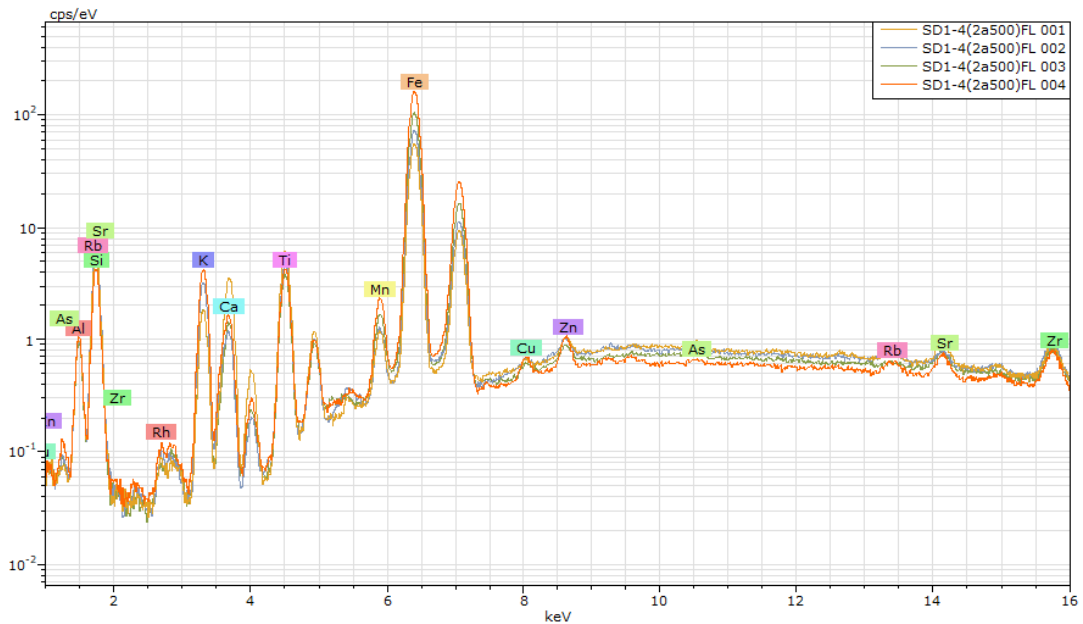
Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y
SD1-2(2a500)FL 001	18,54	48,98	0,187	7,70	2,43	3,45		1,12	17,33		0,015	0,040	0,016	0,087	0,066	0,019
SD1-2(2a500)FL 002	14,56	26,45		3,69	0,351	0,974	0,046	0,128	53,01	0,029	0,115	0,495	0,085	0,043	0,022	
SD1-2(2a500)FL 003	18,11	64,04		2,66	1,27	1,21	0,038	0,121	12,37		0,022	0,041	0,017	0,029	0,066	
SD1-2(2a500)FL 004	15,69	58,73		8,20	2,76	2,26		0,128	12,04		0,014	0,044	0,019	0,031	0,076	
Mean value:	16,73	49,55	0,187	5,57	1,70	1,97	0,042	0,375	23,69	0,029	0,041	0,155	0,034	0,048	0,058	0,019
Sigma:	1,91	16,62	0	2,80	1,11	1,13	0,006	0,499	19,70	0	0,049	0,227	0,034	0,027	0,024	0,000
Sigma mean:	0,957	8,31	0	1,40	0,554	0,566	0,003	0,250	9,85	0	0,025	0,113	0,017	0,014	0,012	0,000

- SD1-3 (< 2mm e > 500 µm)



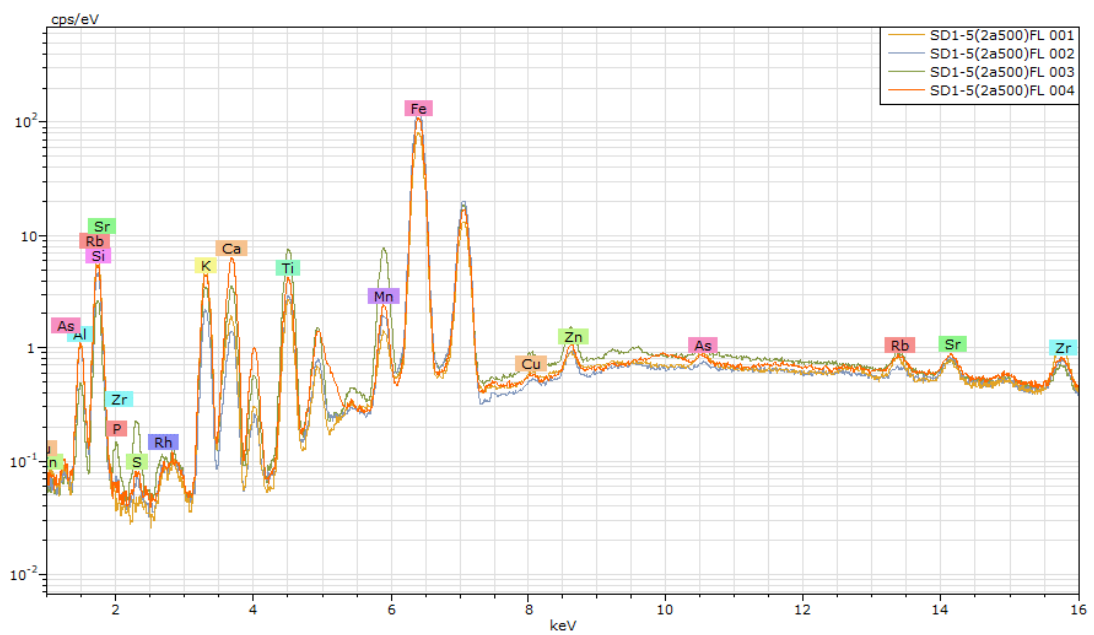
Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Y
SD1-3(2a500)FL 001	17,13	33,70	0,077	6,08	0,905	2,17	0,033	0,246	39,37	0,040	0,068	0,078	0,041	0,045	0,020
SD1-3(2a500)FL 002	21,72	56,30		9,77	1,07	0,925		0,166	9,91		0,028		0,043	0,074	
SD1-3(2a500)FL 003	20,03	47,94		6,20	1,40	2,30		0,667	21,23	0,042	0,078	0,030	0,030	0,051	
SD1-3(2a500)FL 004	17,79	60,04		4,92	1,18	2,66		0,299	13,01		0,038		0,024	0,044	
Mean value:	19,17	49,49	0,077	6,74	1,14	2,01	0,033	0,345	20,88	0,041	0,053	0,054	0,035	0,054	0,020
Sigma:	2,11	11,68	0	2,10	0,209	0,756	0	0,222	13,22	0,001	0,024	0,034	0,009	0,014	0,000
Sigma mean:	1,05	5,84	0	1,05	0,105	0,378	0	0,111	6,61	0,001	0,012	0,017	0,004	0,007	0,000

- SD1-4 (< 2mm e > 500 µm)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-4(2a500)FL 001	17,59	62,09	3,50	3,45	3,09	0,188	9,93		0,048	0,025	0,029	0,059
SD1-4(2a500)FL 002	16,29	62,78	5,75	0,934	2,16	0,176	11,78	0,016	0,045		0,036	0,033
SD1-4(2a500)FL 003	17,69	58,20	3,20	1,153	1,72	0,255	17,66	0,020	0,047			0,051
SD1-4(2a500)FL 004	20,04	43,68	6,12	1,119	1,69	0,363	26,76	0,044	0,087		0,036	0,063
Mean value:	17,90	56,69	4,64	1,665	2,17	0,245	16,53	0,027	0,057	0,025	0,034	0,052
Sigma:	1,56	8,90	1,50	1,197	0,653	0,086	7,58	0,015	0,020	0	0,004	0,014
Sigma mean:	0,780	4,45	0,751	0,598	0,327	0,043	3,79	0,007	0,010	0	0,002	0,007

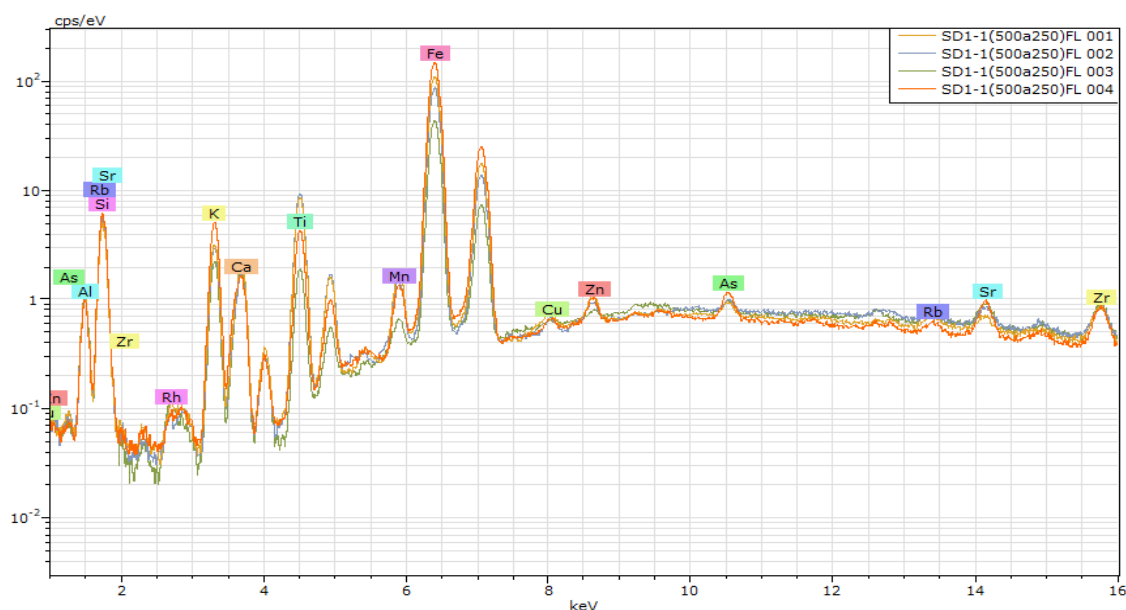
- SD1-5 (< 2mm e > 500 µm)



Spectrum	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-5(2a500)FL 001	18,41	57,46			8,13	1,49	1,21	0,191	12,92	0,015	0,039	0,036	0,049	0,048
SD1-5(2a500)FL 002	20,73	50,51			3,50	1,11	1,28	0,300	22,40		0,070		0,034	0,073
SD1-5(2a500)FL 003	13,54	38,57	0,718	0,967	7,13	3,79	4,56	2,19	28,06	0,077	0,204		0,101	0,083
SD1-5(2a500)FL 004	18,18	50,77			6,61	4,91	1,83	0,385	17,14		0,065		0,047	0,057
Mean value:	17,72	49,33	0,718	0,967	6,34	2,82	2,22	0,768	20,13	0,046	0,094	0,036	0,058	0,065
Sigma:	3,01	7,86	0	0	2,00	1,83	1,58	0,955	6,56	0,044	0,075	0	0,030	0,016
Sigma mean:	1,51	3,93	0	0	0,999	0,913	0,792	0,477	3,28	0,022	0,037	0	0,015	0,008

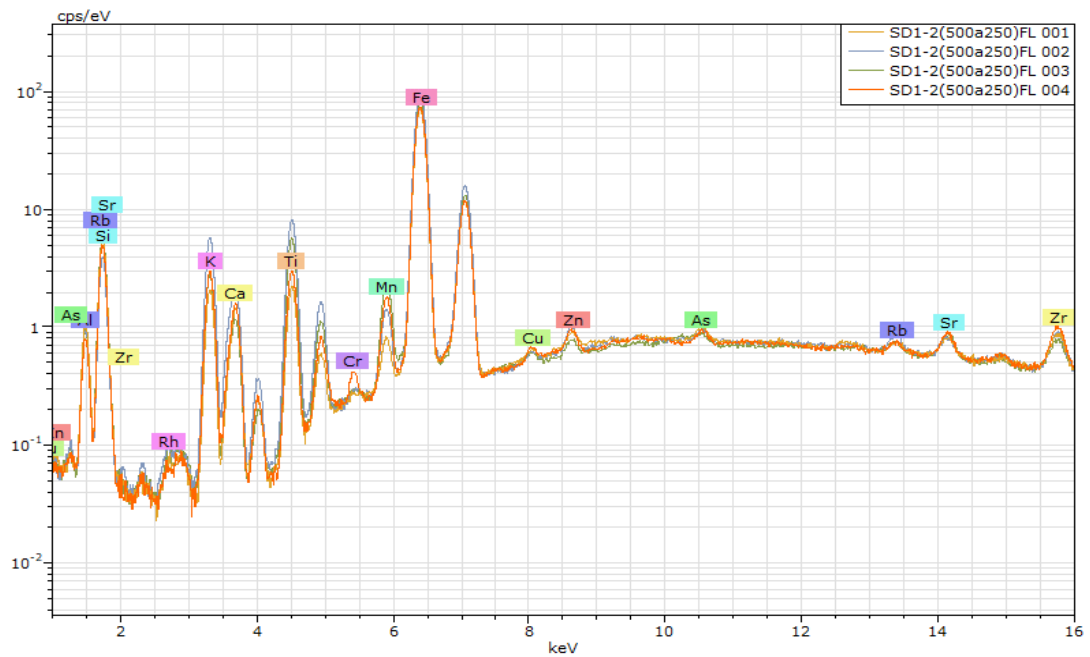
SD1 (< 500 µm e > 250 µm)

- SD1-1 (< 500 µm e > 250 µm)



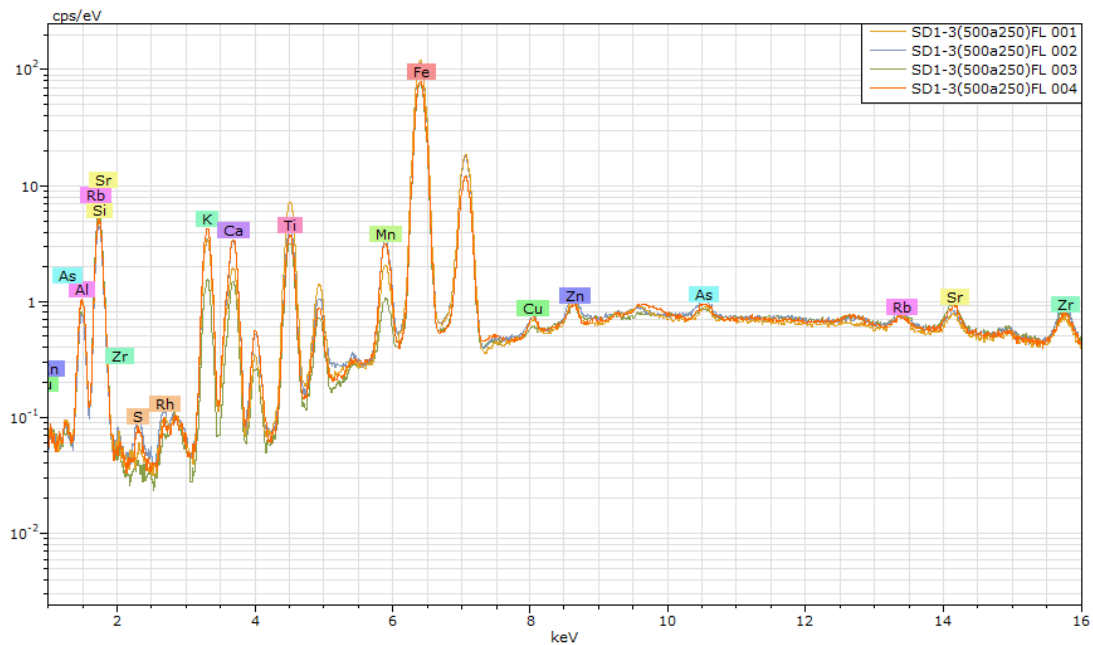
Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-1(500a250)FL 001	19,66	51,19	5,01	1,66	3,65	0,303	18,29	0,0432	0,072	0,037	0,033	0,039
SD1-1(500a250)FL 002	18,37	56,21	4,93	1,40	4,11	0,239	14,54	0,0265	0,050	0,031	0,043	0,051
SD1-1(500a250)FL 003	19,99	64,07	4,77	2,04	1,02	0,073	7,89		0,018	0,029	0,034	0,061
SD1-1(500a250)FL 004	16,07	52,08	6,74	1,05	1,58	0,166	22,04	0,0226	0,061	0,073	0,027	0,092
Mean value:	18,52	55,89	5,36	1,54	2,59	0,195	15,69	0,0308	0,050	0,042	0,034	0,061
Sigma:	1,78	5,88	0,923	0,421	1,52	0,099	6,03	0,0110	0,023	0,021	0,007	0,023
Sigma mean:	0,888	2,94	0,462	0,210	0,759	0,049	3,016	0,005	0,012	0,010	0,003	0,011

- SD1-2 (< 500 μm e > 250 μm)



Spectrum	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-2(500a250)FL 001	19,25	61,57	4,05	1,34	1,11		0,099	12,41	0,018	0,038	0,037	0,025	0,047
SD1-2(500a250)FL 002	19,64	45,42	9,72	1,93	4,01		0,244	18,83		0,066	0,035	0,052	0,056
SD1-2(500a250)FL 003	17,13	59,57	4,98	0,951	2,60		0,431	14,19	0,018	0,031		0,029	0,061
SD1-2(500a250)FL 004	16,80	58,84	6,08	1,50	1,67	0,053	0,343	14,49	0,027	0,060	0,037	0,036	0,072
Mean value:	18,20	56,35	6,21	1,43	2,35	0,053	0,279	14,98	0,021	0,049	0,037	0,036	0,059
Sigma:	1,45	7,38	2,48	0,405	1,27	0	0,143	2,73	0,005	0,017	0,001	0,012	0,010
Sigma mean:	0,724	3,69	1,24	0,203	0,635	0	0,071	1,36	0,003	0,008	0,001	0,006	0,005

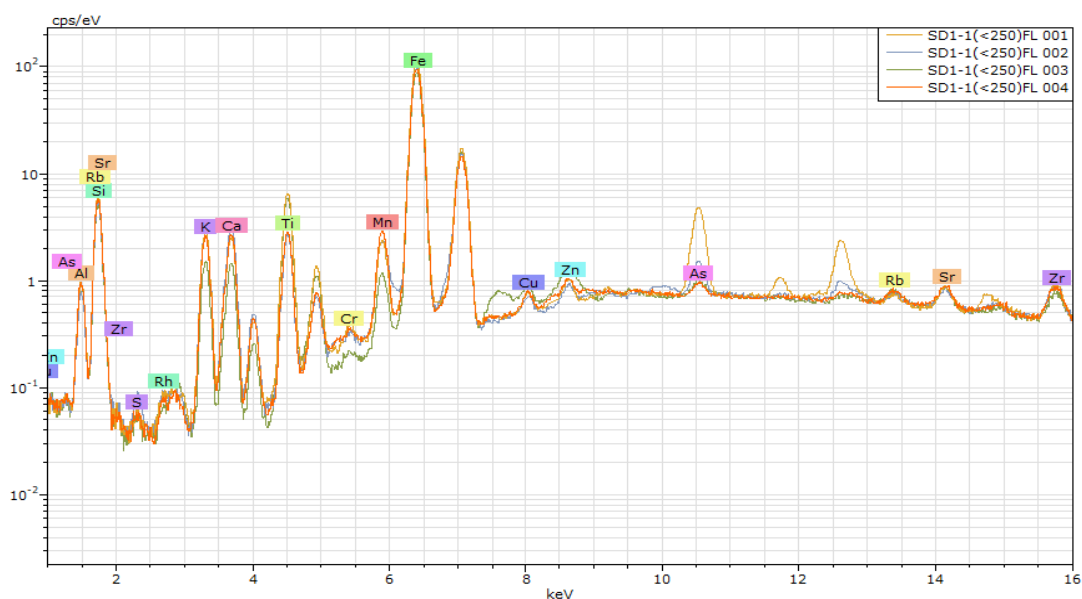
- SD1-3 (<500 μm e >250 μm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-3(500a250)FL 001	18,68	50,86		5,48	1,47	3,06	0,337	19,87	0,031	0,080	0,033	0,048	0,056
SD1-3(500a250)FL 002	16,65	49,71	0,296	5,95	2,92	2,07	0,669	21,43	0,040	0,106	0,064	0,045	0,060
SD1-3(500a250)FL 003	15,46	64,10		3,13	1,45	1,66	0,159	13,85		0,044	0,024	0,044	0,081
SD1-3(500a250)FL 004	19,61	53,48	0,208	7,46	3,01	1,80	0,603	13,62	0,030	0,050	0,040	0,028	0,067
Mean value:	17,60	54,54	0,252	5,51	2,21	2,15	0,442	17,19	0,033	0,070	0,040	0,041	0,066
Sigma:	1,89	6,57	0,062	1,79	0,871	0,634	0,237	4,04	0,005	0,028	0,017	0,009	0,011
Sigma mean:	0,944	3,28	0,031	0,897	0,435	0,317	0,118	2,02	0,003	0,014	0,009	0,005	0,006

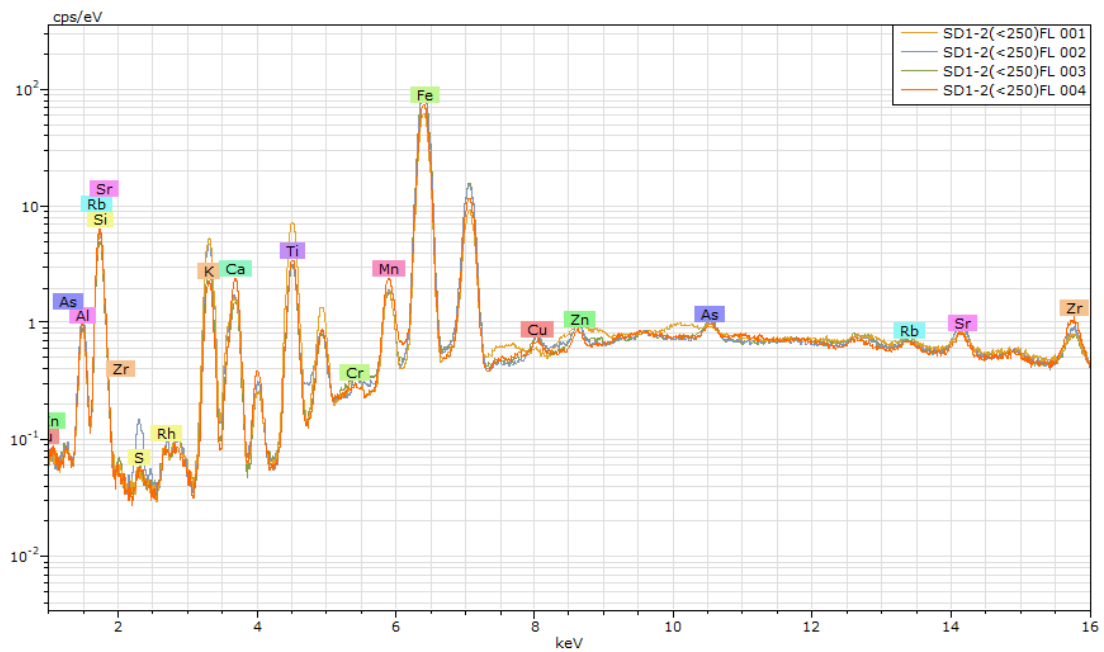
SD1 (< 250 µm)

- SD1-1 (< 250 µm)



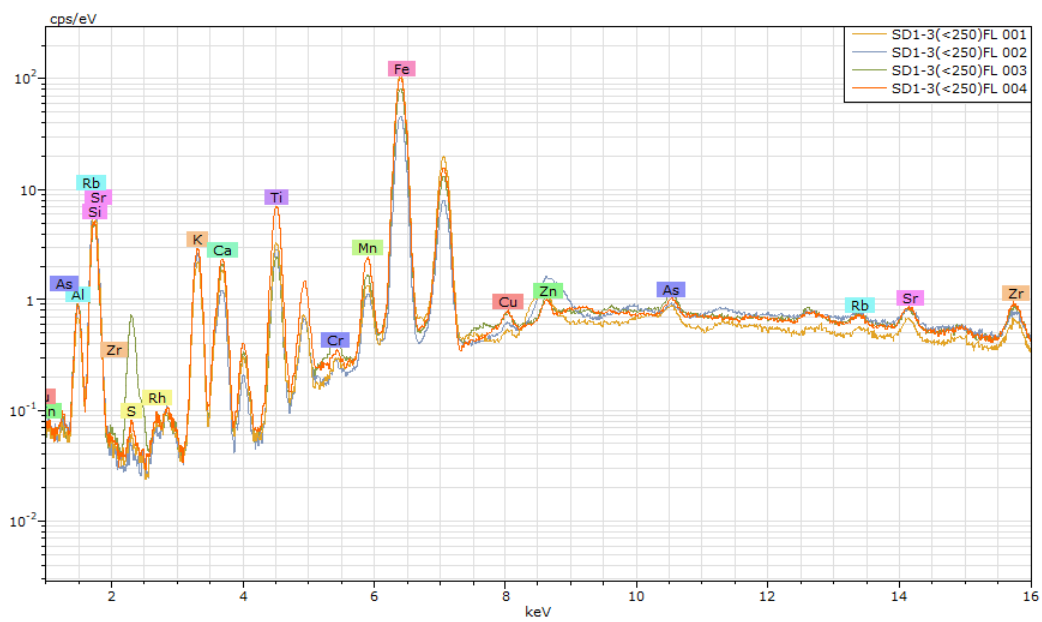
Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-1(<250)FL 001	16,78	55,62		4,46	1,89	2,67	0,033	0,381	17,40	0,036	0,060	0,572	0,030	0,064
SD1-1(<250)FL 002	15,27	57,20	0,288	5,24	2,87	1,28		0,435	17,12	0,042	0,051	0,125	0,032	0,056
SD1-1(<250)FL 003	18,78	57,62		2,86	1,32	2,84		0,201	16,02	0,054	0,141	0,053	0,048	0,069
SD1-1(<250)FL 004	17,34	58,26		4,50	2,29	1,30		0,513	15,56	0,039	0,058	0,038	0,041	0,066
Mean value:	17,04	57,17	0,288	4,26	2,09	2,02	0,033	0,382	16,53	0,042	0,078	0,197	0,037	0,064
Sigma:	1,45	1,13	0	1,00	0,651	0,849	0	0,133	0,877	0,008	0,042	0,253	0,008	0,005
Sigma mean:	0,725	0,563	0	0,500	0,325	0,425	0	0,066	0,438	0,004	0,021	0,127	0,004	0,003

• SD1-2 (< 250 µm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-2(<250)FL 001	15,65	58,20		9,60	1,38	3,67	0,049	0,352	11,02				0,025	0,049
SD1-2(<250)FL 002	18,85	54,63	0,503	7,58	1,30	1,36		0,292	15,26	0,031	0,051	0,045	0,033	0,075
SD1-2(<250)FL 003	18,25	54,76		5,12	1,27	1,44	0,034	0,301	18,52	0,046	0,063	0,062	0,030	0,100
SD1-2(<250)FL 004	16,74	62,48		4,20	2,09	1,65		0,422	12,25	0,027	0,036	0,033	0,025	0,051
Mean value:	17,37	57,52	0,503	6,62	1,51	2,03	0,042	0,342	14,26	0,035	0,050	0,047	0,029	0,069
Sigma:	1,45	3,70	0	2,44	0,389	1,10	0,010	0,060	3,35	0,010	0,013	0,015	0,004	0,024
Sigma mean:	0,725	1,85	0	1,22	0,194	0,551	0,005	0,030	1,68	0,005	0,007	0,007	0,002	0,012

• SD1-3 (< 250 µm)

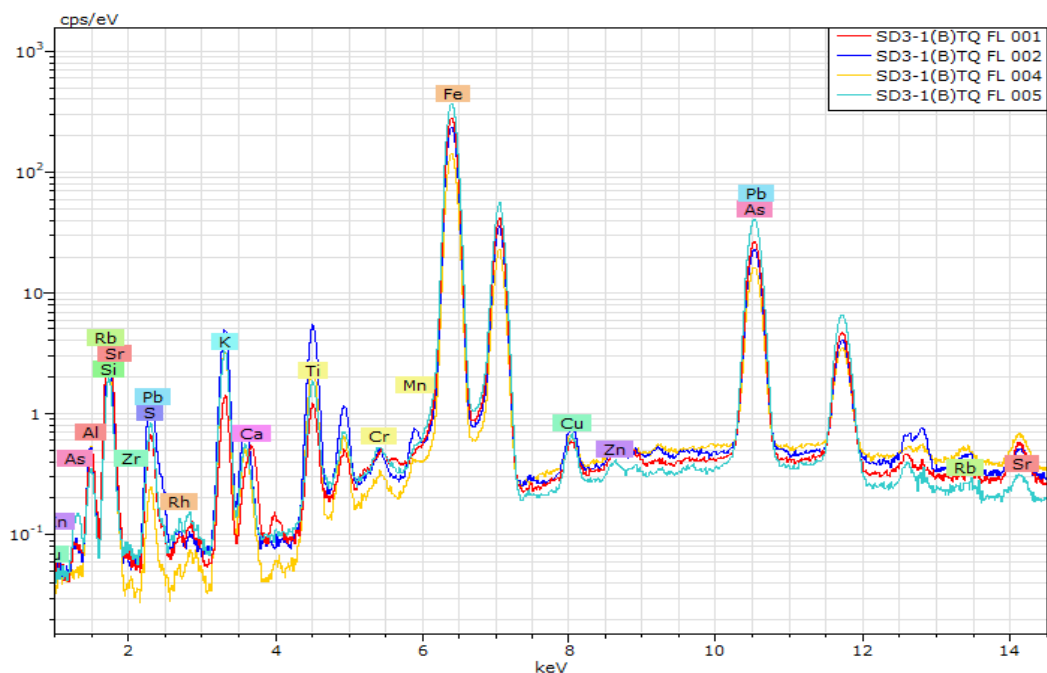


Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr
SD1-3(<250)FL 001	12,26	63,10		3,69	1,46	1,43		0,200	17,66		0,101	0,050		0,048
SD1-3(<250)FL 002	13,85	70,19		5,20	1,10	1,47		0,178	7,80	0,020	0,131		0,024	0,045
SD1-3(<250)FL 003	18,14	54,65	3,79	5,02	1,93	1,22	0,068	0,278	14,65	0,035	0,058	0,062	0,032	0,057
SD1-3(<250)FL 004	17,23	53,90	0,179	5,00	1,97	3,26		0,439	17,75	0,048	0,052	0,052	0,032	0,069
Mean value:	15,37	60,46	1,99	4,73	1,62	1,85	0,068	0,274	14,47	0,034	0,086	0,054	0,029	0,055
Sigma:	2,78	7,71	2,56	0,697	0,416	0,952	0	0,118	4,67	0,014	0,037	0,006	0,005	0,011
Sigma mean:	1,39	3,85	1,28	0,349	0,208	0,476	0	0,059	2,34	0,007	0,019	0,003	0,002	0,005

SD3 - Filtro Al12.5

SD3 Base (TQ)

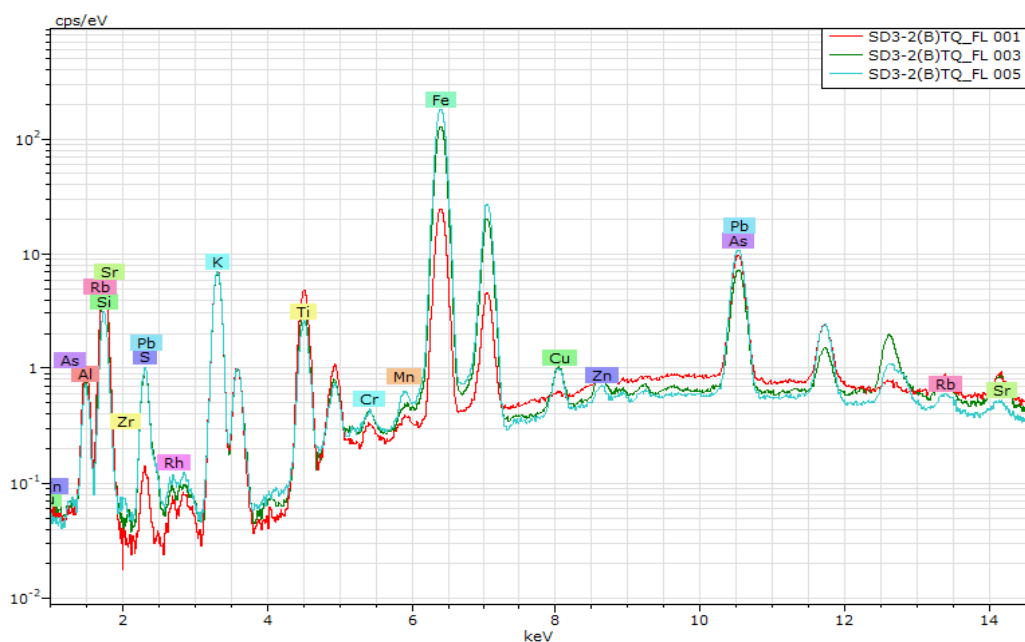
- SD3-1 (TQ)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)TQ FL 001	8,21	33,88	1,71	1,53	0,246	0,356	0,034		47,32	0,074	0,034	6,38		0,104	0,131
SD3-1(B)TQ FL 002	10,15	29,12	4,42	6,17		1,96	0,051	0,046	42,24	0,111	0,044	5,29	0,051	0,074	0,282
SD3-1(B)TQ FL 004	15,13	40,16	0,996	5,95		1,31	0,043		31,57	0,088	0,029	4,46	0,055	0,125	0,091
SD3-1(B)TQ FL 005	5,22	14,26	1,72	3,12		0,510	0,042		63,43	0,112	0,031	11,33	0,028	0,049	0,150
Mean value:	9,68	29,35	2,21	4,19	0,246	1,03	0,042	0,046	46,14	0,096	0,035	6,87	0,045	0,088	0,164
Sigma:	4,16	11,03	1,51	2,25		0,745	0,007		13,27	0,018	0,007	3,08	0,014	0,033	0,083
Sigma mean:	2,08	5,52	0,755	1,13		0,373	0,004		6,63	0,009	0,003	1,54	0,007	0,017	0,041

Observação: ponto 003 removido.

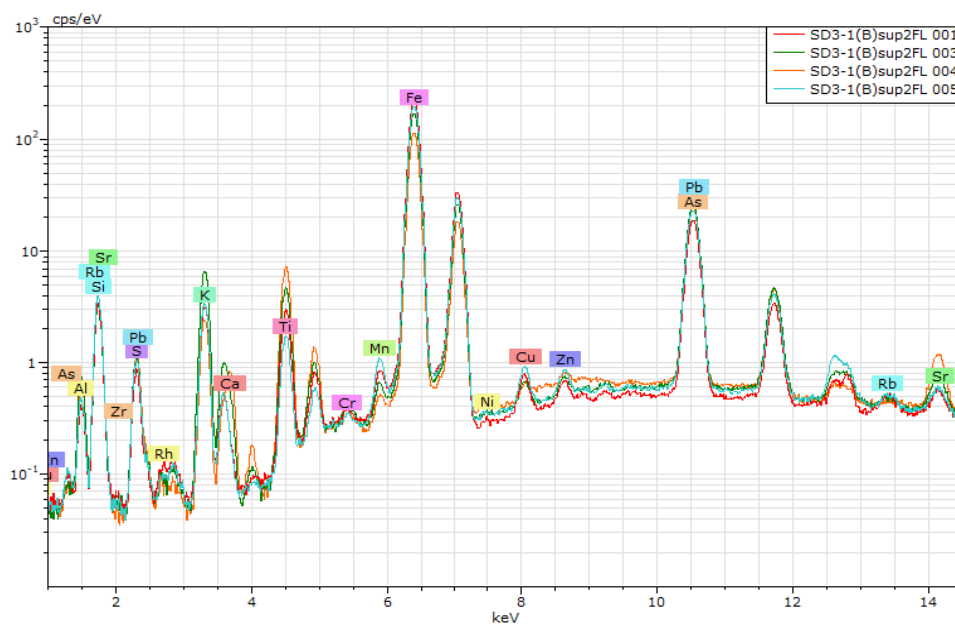
- SD3-2 TQ



Spectrum	Al	Si	S	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
SD3-2(B)TQ_FL 001	15,82	63,44	0,576	12,59	2,42	0,031	0,019	3,97		0,022	0,973	0,038	0,049	0,048
SD3-2(B)TQ_FL 003	13,40	50,05	3,44	9,63	1,29	0,036	0,014	20,35	0,092	0,050	0,802	0,063	0,088	0,695
SD3-2(B)TQ_FL 005	15,68	33,12	3,44	9,85	1,08	0,037	0,038	33,80	0,133	0,046	2,23	0,054	0,046	0,449
Mean value:	14,97	48,87	2,49	10,69	1,60	0,035	0,023	19,37	0,112	0,040	1,34	0,052	0,061	0,398
Sigma:	1,36	15,20	1,65	1,65	0,724	0,003	0,013	14,94	0,029	0,015	0,782	0,013	0,023	0,327
Sigma mean:	0,783	8,77	0,955	0,952	0,418	0,002	0,007	8,62	0,017	0,009	0,452	0,007	0,013	0,189

Observação: pontos 002 e 004 removidos.

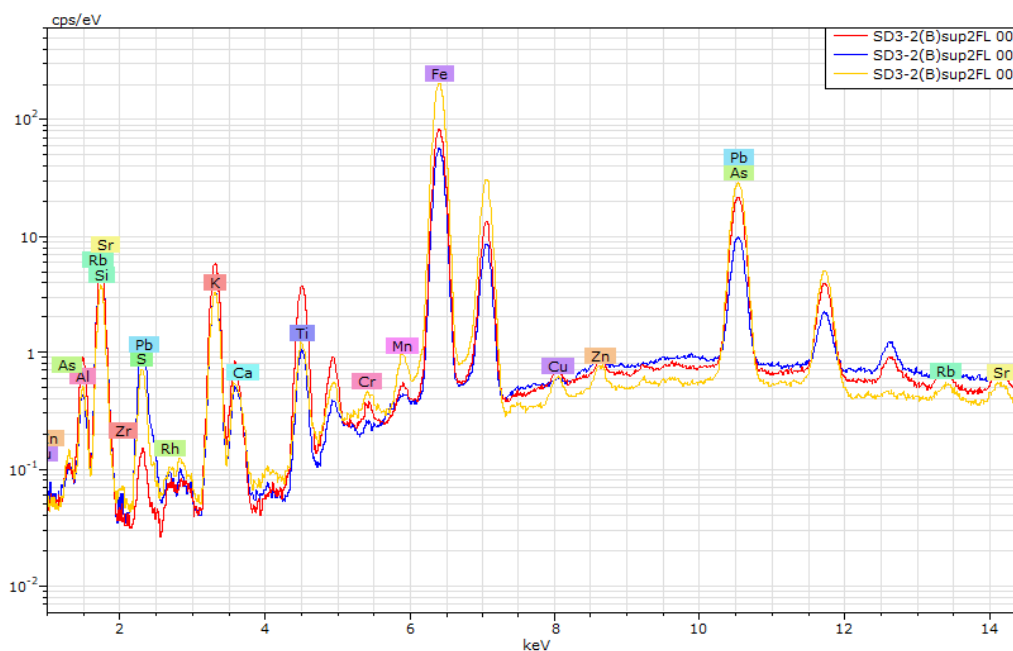
- SD3-1 (> 2 mm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)sup2FL 001	8,78	36,06	3,02	4,59		1,16	0,023	0,069	41,40		0,102	0,062	4,59	0,064	0,088	
SD3-1(B)sup2FL 003	15,47	33,80	3,84	8,88	0,237	1,87	0,042	0,041	30,08		0,056	0,049	5,19	0,026	0,139	0,279
SD3-1(B)sup2FL 004	15,04	45,58	4,89	3,96	0,610	3,18	0,040	0,029	21,25	0,023	0,034	0,040	4,91		0,260	0,141
SD3-1(B)sup2FL 005	9,56	40,77	3,89	4,94		0,684	0,020	0,124	34,73		0,104	0,073	4,98	0,044	0,080	
Mean value:	12,21	39,05	3,91	5,59	0,424	1,72	0,031	0,066	31,87	0,023	0,074	0,056	4,92	0,045	0,142	0,210
Sigma:	3,53	5,23	0,769	2,23	0,264	1,09	0,011	0,042	8,46		0,035	0,015	0,249	0,019	0,083	0,097
Sigma mean:	1,76	2,62	0,384	1,12	0,132	0,544	0,006	0,021	4,23		0,017	0,007	0,124	0,009	0,042	0,049

Observação: ponto 002 removido.

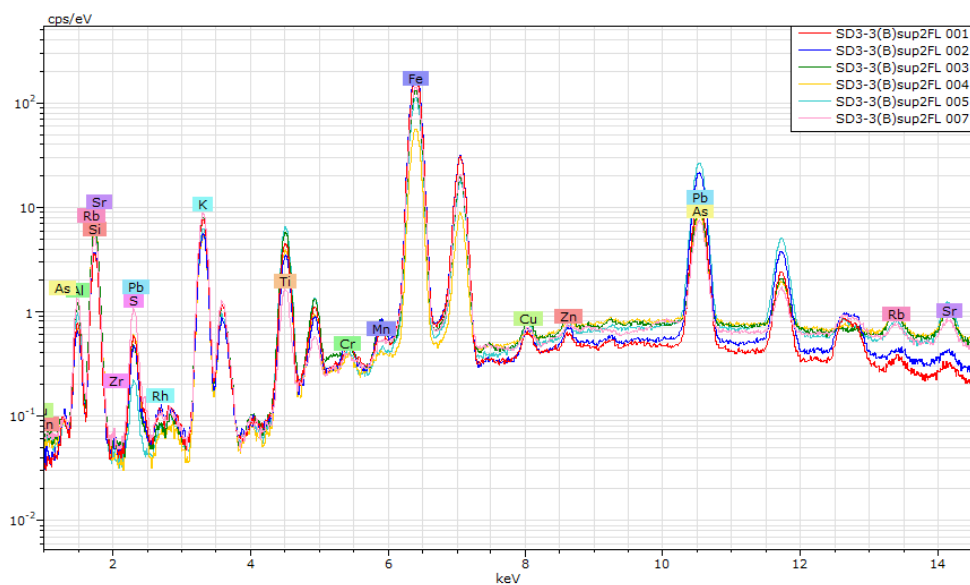
- SD3-2 (> 2 mm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
SD3-2(B)sup2FL 001	15,63	57,64	0,490	8,86		1,58	0,028	0,032	12,52	0,025	0,033	2,87	0,056	0,061	0,186
SD3-2(B)sup2FL 002	8,08	64,67	7,15	7,00		0,562	0,009	0,027	10,71		0,043	1,39	0,020	0,036	0,292
SD3-2(B)sup2FL 004	10,49	38,95	2,61	4,74	0,102	0,462	0,039	0,091	35,87	0,051	0,067	6,41	0,055	0,070	
Mean value:	11,40	53,75	3,42	6,87	0,102	0,866	0,025	0,050	19,70	0,038	0,047	3,56	0,044	0,056	0,239
Sigma:	3,86	13,30	3,40	2,06		0,616	0,016	0,036	14,03	0,018	0,017	2,58	0,020	0,018	0,075
Sigma mean:	2,23	7,68	1,96	1,19		0,356	0,009	0,021	8,10	0,010	0,010	1,49	0,012	0,010	0,043

Observação: ponto 003 removido.

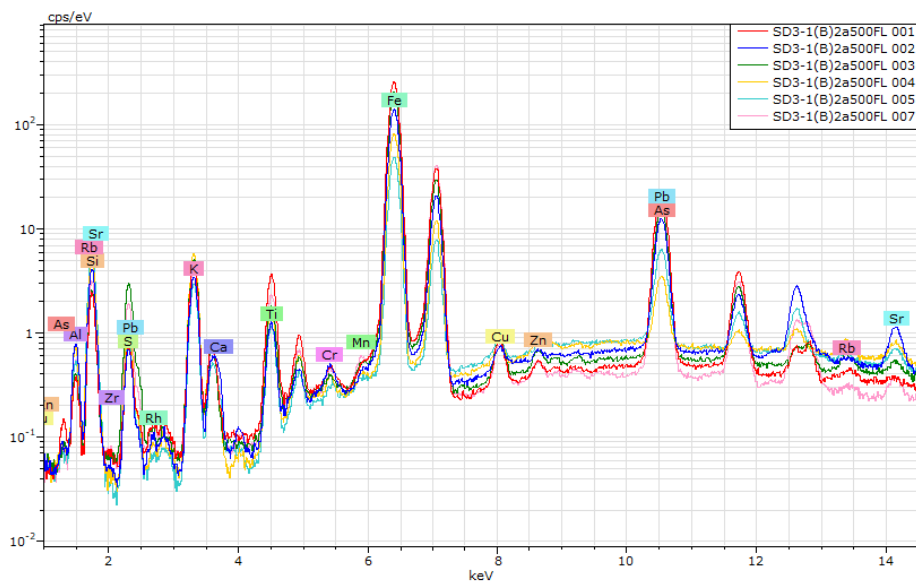
- SD3-3 (> 2 mm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
SD3-3(B)sup2FL 001	15,41	34,91	1,80	10,15	1,81	0,046	0,039	32,96	0,056	0,037	2,36	0,029	0,029	0,366
SD3-3(B)sup2FL 002	13,71	36,88	1,45	7,58	1,34	0,069	0,065	34,07	0,063	0,047	4,23	0,025	0,040	0,417
SD3-3(B)sup2FL 003	17,40	50,35	1,43	9,76	1,98	0,047	0,063	17,52	0,040	0,039	1,16	0,075	0,084	0,043
SD3-3(B)sup2FL 004	11,90	61,14	3,08	10,44	2,05	0,041	0,014	10,08		0,023	1,07	0,080	0,086	
SD3-3(B)sup2FL 005	16,53	51,18	0,653	8,47	2,42	0,038	0,010	16,47	0,044	0,022	3,78	0,065	0,167	0,155
SD3-3(B)sup2FL 007	20,20	43,65	3,34	10,94	0,577	0,026	0,013	20,00	0,037	0,028	0,923	0,042	0,067	0,147
Mean value:	15,86	46,35	1,96	9,56	1,70	0,045	0,034	21,85	0,048	0,033	2,25	0,053	0,079	0,225
Sigma:	2,90	9,86	1,04	1,28	0,651	0,014	0,026	9,62	0,011	0,010	1,46	0,024	0,049	0,159
Sigma mean:	1,19	4,02	0,426	0,522	0,266	0,006	0,010	3,93	0,005	0,004	0,595	0,010	0,020	0,065

Observação: ponto 006 removido.

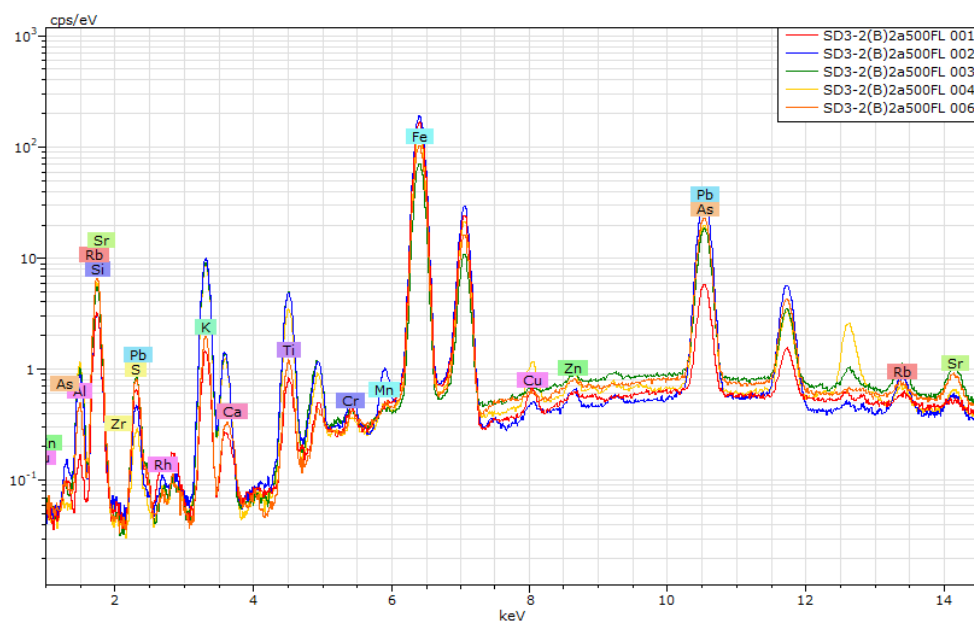
- SD3-1 (< 2 mm e > 500 µm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)2a500FL 001	7,88	24,07	2,15	6,32		1,38	0,048		51,01	0,158	0,043	6,44	0,045	0,023	0,423
SD3-1(B)2a500FL 002	16,77	45,30	2,71	5,47	0,278	0,524	0,063		25,21	0,062	0,027	1,89		0,202	1,49
SD3-1(B)2a500FL 003	8,82	26,40	10,47	7,76		0,772	0,035		41,37	0,134	0,056	3,78	0,075	0,054	0,273
SD3-1(B)2a500FL 004	13,84	53,98	5,28	10,44		0,789	0,041	0,011	14,79	0,062	0,049	0,370	0,054	0,061	0,232
SD3-1(B)2a500FL 005	9,57	66,79	5,42	6,72		0,659	0,031		9,51	0,055		0,674	0,023	0,048	0,500
SD3-1(B)2a500FL 007	10,89	28,38	5,92	5,46	0,091	0,812	0,037	0,015	44,09	0,114	0,042	4,08	0,025	0,048	
Mean value:	11,30	40,82	5,32	7,03	0,184	0,824	0,043	0,013	31,00	0,097	0,043	2,87	0,044	0,073	0,584
Sigma:	3,39	17,38	2,96	1,88	0,132	0,295	0,012	0,002	16,96	0,044	0,011	2,33	0,021	0,064	0,518
Sigma mean:	1,38	7,10	1,21	0,77	0,054	0,120	0,005	0,001	6,92	0,018	0,004	0,950	0,009	0,026	0,211

Observação: ponto 006 removido.

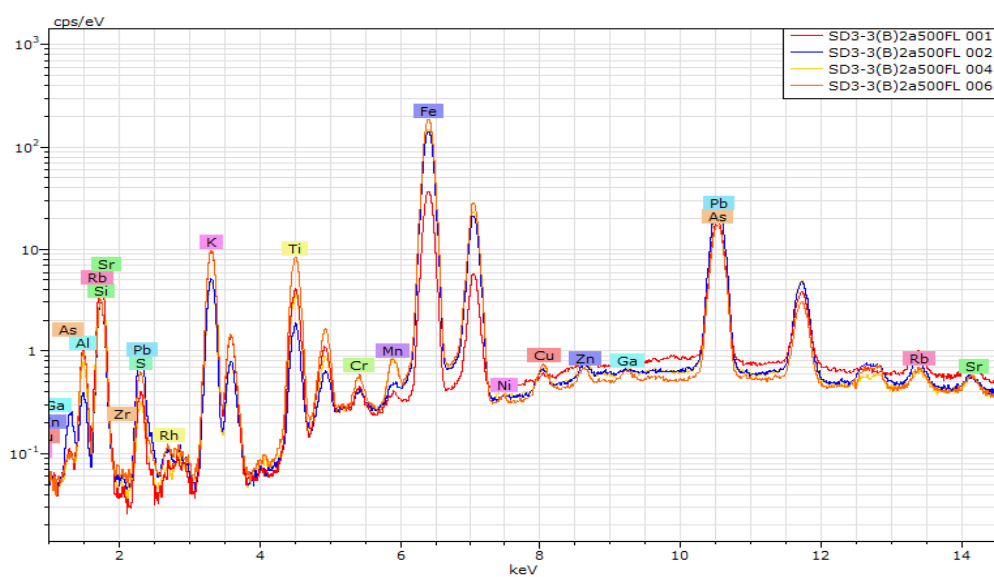
- SD3-2 (< 2 mm e > 500 µm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
SD3-2(B)2a500FL 001	3,64	45,37	3,62	3,08		0,427	0,060		41,77	0,088	0,052	1,77	0,066	0,053	
SD3-2(B)2a500FL 002	17,77	30,12	1,35	12,22		1,84	0,065	0,096	30,10	0,027	0,036	6,20	0,121	0,061	
SD3-2(B)2a500FL 003	16,42	50,10	3,51	14,08		2,23	0,037		11,09		0,021	2,17	0,088	0,092	0,156
SD3-2(B)2a500FL 004	17,34	48,93	0,854	11,15		1,29	0,023	0,013	17,21	0,083	0,044	2,12	0,042	0,046	0,854
SD3-2(B)2a500FL 006	8,31	62,99	3,90	3,40	0,126	0,509	0,031	0,009	17,05		0,031	3,51	0,046	0,090	
Mean value:	12,70	47,50	2,65	8,79	0,126	1,26	0,043	0,039	23,45	0,066	0,037	3,16	0,072	0,068	0,505
Sigma:	6,37	11,78	1,43	5,17		0,796	0,018	0,049	12,37	0,034	0,012	1,83	0,033	0,021	0,494
Sigma mean:	2,85	5,27	0,638	2,31		0,356	0,008	0,022	5,53	0,015	0,005	0,816	0,015	0,009	0,221

Observação: ponto 005 removido.

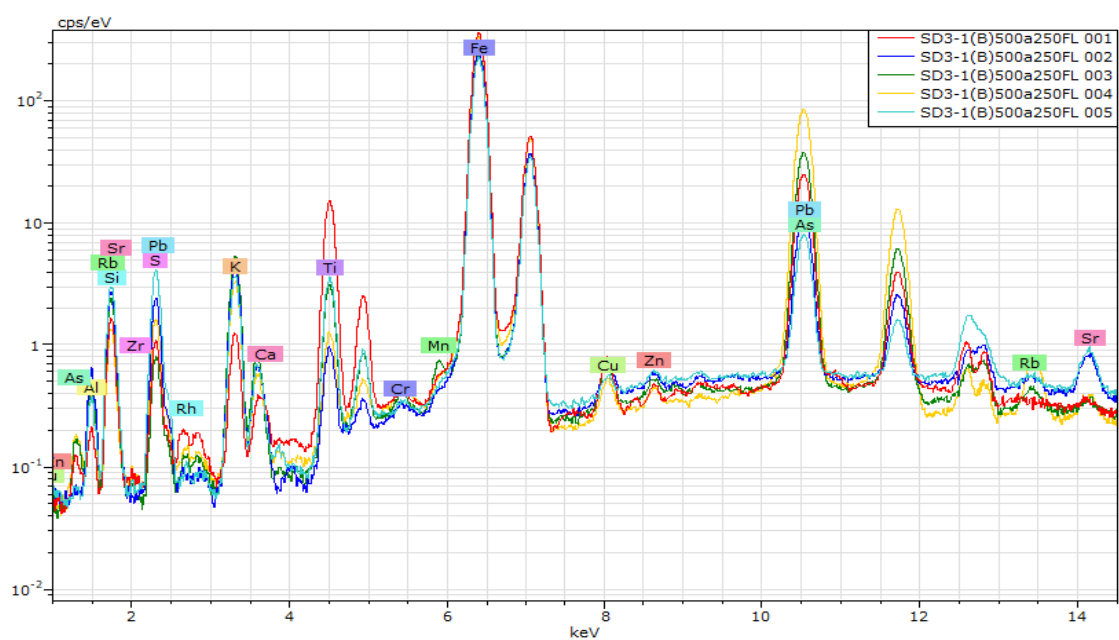
- SD3-3 (< 2 mm e > 500 µm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-3(B)2a500FL 001	17,10	53,38	1,80	16,92	2,12	0,057	0,016	6,20			0,021		2,27	0,069	0,046	
SD3-3(B)2a500FL 002	9,87	38,59	4,98	9,34	0,933	0,045	0,018	29,27		0,059	0,048		6,67	0,128	0,057	
SD3-3(B)2a500FL 004	13,18	50,58	0,955	6,36	1,31	0,034	0,077	22,77	0,009	0,038	0,053		4,45	0,056	0,050	0,076
SD3-3(B)2a500FL 006	18,44	30,52	1,91	12,38	3,22	0,068	0,074	30,08	0,007	0,063	0,038	0,026	3,05	0,072	0,048	
Mean value:	14,65	43,27	2,41	11,25	1,90	0,051	0,046	22,08	0,008	0,053	0,040	0,026	4,11	0,081	0,050	0,076
Sigma:	3,89	10,65	1,77	4,51	1,01	0,015	0,034	11,08	0,001	0,013	0,014		1,93	0,032	0,005	
Sigma mean:	1,94	5,32	0,883	2,25	0,506	0,007	0,017	5,54	0,001	0,007	0,007		0,965	0,016	0,002	

Observação: pontos 003 e 005 removidos.

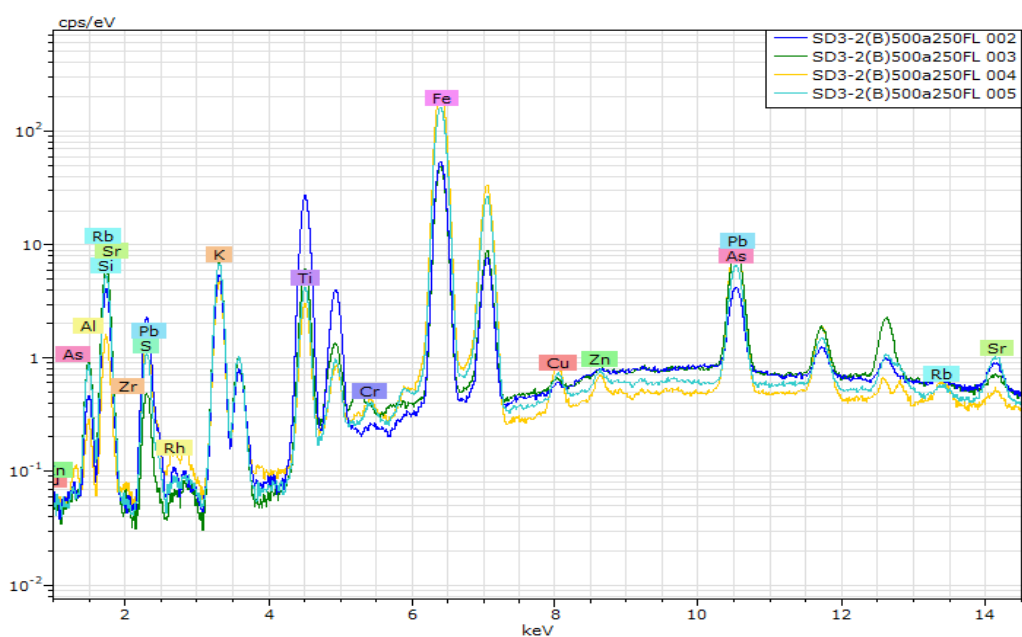
- SD3-1 (< 500 µm e > 250 µm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)500a250FL 001	3,21	13,57	2,54	1,23	0,100	4,50	0,022	66,57	0,150	0,035	7,27		0,032	0,773
SD3-1(B)500a250FL 002	12,60	26,56	7,62	5,88	0,114	0,328	0,020	43,61	0,095	0,037	2,93	0,053	0,154	
SD3-1(B)500a250FL 003	9,31	24,28	2,39	7,04		1,22	0,045	45,22	0,096	0,037	9,88	0,062	0,036	0,403
SD3-1(B)500a250FL 004	6,15	9,99	3,56	3,20		0,328	0,033	54,11	0,064	0,031	21,89	0,165	0,063	0,423
SD3-1(B)500a250FL 005	7,26	28,99	13,56	5,42		1,41	0,017	41,33	0,040	0,033	1,74	0,037	0,158	
Mean value:	7,71	20,68	5,93	4,55	0,107	1,56	0,028	50,17	0,089	0,034	8,74	0,079	0,089	0,533
Sigma:	3,51	8,39	4,76	2,32	0,009	1,72	0,011	10,37	0,042	0,003	8,05	0,058	0,063	0,208
Sigma mean:	1,57	3,75	2,13	1,04	0,004	0,769	0,005	4,64	0,019	0,001	3,60	0,026	0,028	0,093

Observações: ponto 006 removido.

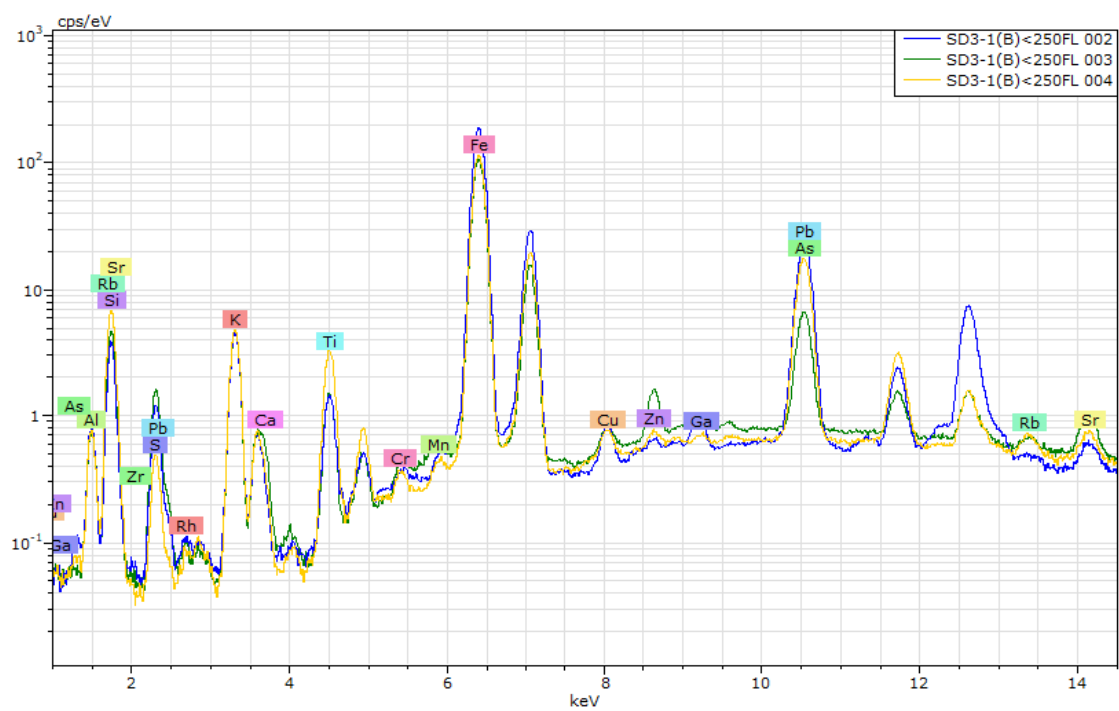
- SD3-2 (< 500 µm e > 250 µm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ti	Cr	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
SD3-2(B)500a250FL 002	9,68	42,50	10,54	9,99	14,44		11,96			0,556	0,027	0,094	0,212
SD3-2(B)500a250FL 003	15,05	58,47	2,29	11,70	2,94	0,023	8,04	0,017		0,794	0,031	0,038	0,602
SD3-2(B)500a250FL 004	6,67	19,37	6,18	7,54	1,44	0,047	54,78	0,188	0,096	3,20	0,117	0,074	0,290
SD3-2(B)500a250FL 005	14,22	44,97	3,55	8,87	1,57	0,034	25,37	0,049	0,040	0,878	0,027	0,141	0,284
Mean value:	11,41	41,33	5,64	9,52	5,10	0,035	25,04	0,085	0,068	1,36	0,051	0,087	0,347
Sigma:	3,94	16,23	3,65	1,76	6,26	0,012	21,17	0,091	0,040	1,24	0,044	0,043	0,174
Sigma mean:	1,97	8,12	1,82	0,882	3,13	0,006	10,59	0,045	0,020	0,618	0,022	0,021	0,087

Observação: ponto 001 removido.

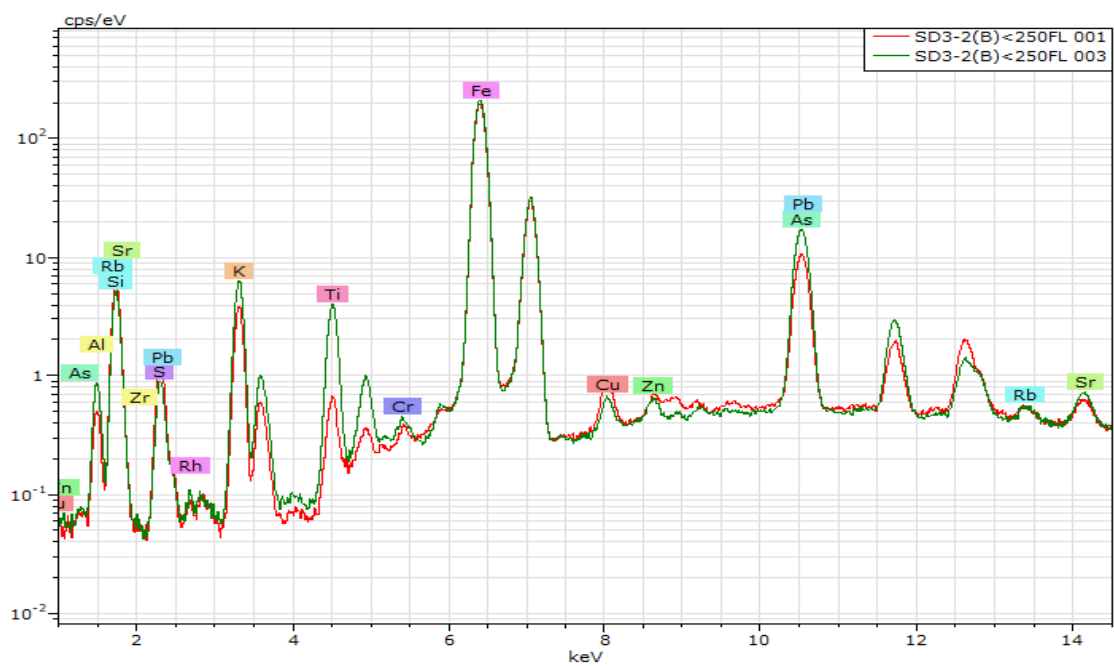
- SD3-1 Base (<250µm)



Spectrum	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)<250FL 002	15,37	34,93	3,81	6,33		0,551	0,025		31,64	0,085	0,030	0,021	2,52		0,076	4,61
SD3-1(B)<250FL 003	15,51	48,92	6,75	7,40	0,336	0,665	0,045	0,037	18,57	0,060	0,149		0,848	0,032	0,142	0,520
SD3-1(B)<250FL 004	12,42	57,59	1,78	6,76	0,142	1,24	0,028	0,016	17,07	0,049	0,029		2,27	0,045	0,066	0,498
Mean value:	14,43	47,15	4,11	6,83	0,239	0,819	0,032	0,026	22,43	0,065	0,069	0,021	1,88	0,038	0,095	1,88
Sigma:	1,75	11,43	2,50	0,540	0,138	0,370	0,011	0,014	8,01	0,018	0,069		0,903	0,009	0,042	2,37
Sigma mean:	1,01	6,60	1,44	0,312	0,079	0,214	0,006	0,008	4,63	0,011	0,040		0,521	0,005	0,024	1,37

Observação: ponto 001 removido.

- SD3-2 (< 250 µm)

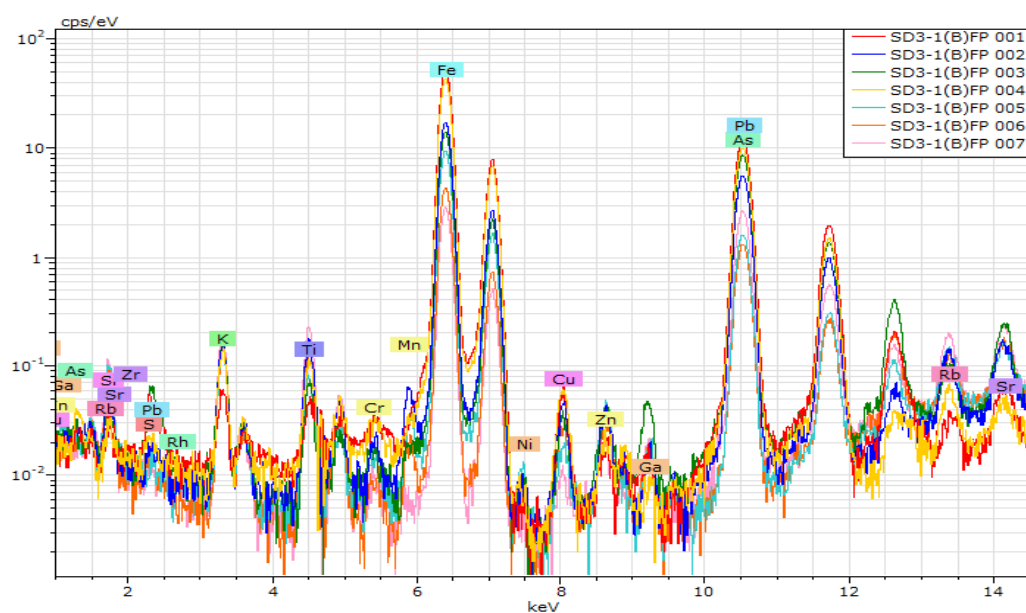


Spectrum	Al	Si	S	K	Ti	Cr	Fe	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
SD3-2(B)<250FL 001	8,19	48,27	4,31	5,17	0,221	0,020	31,16	0,108	0,044	1,52	0,030	0,066	0,895
SD3-2(B)<250FL 003	14,24	41,13	2,52	7,51	1,37	0,035	29,94	0,051	0,037	2,54	0,030	0,081	0,518
Mean value:	11,21	44,70	3,42	6,34	0,797	0,028	30,55	0,079	0,040	2,03	0,030	0,073	0,707
Sigma:	4,28	5,05	1,27	1,66	0,814	0,011	0,859	0,040	0,005	0,716	5E-05	0,011	0,267
Sigma mean:	3,02	3,57	0,896	1,17	0,576	0,007	0,607	0,028	0,004	0,506	3E-05	0,007	0,189

Observação: ponto 001 removido.

SD3 - Filtro AlTiCu

- SD1-1 (TQ)

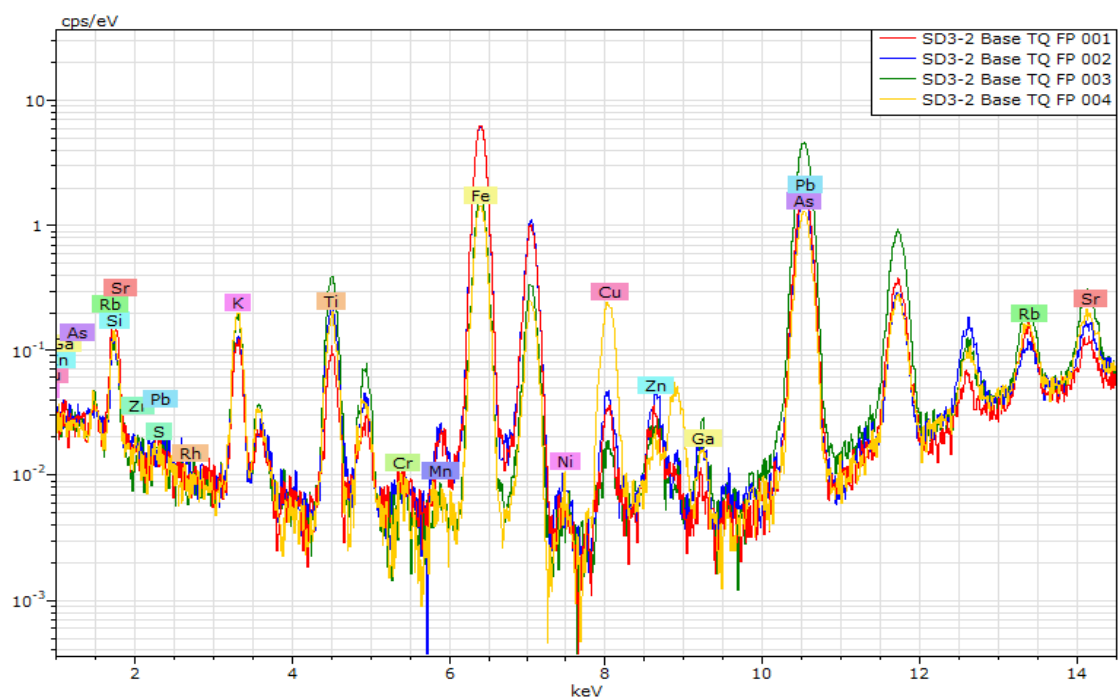


Spectrum	Si	S	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)FP 001	0,784	0,474	0,345	0,086	0,019		85,91		0,145	0,027	0,007	11,83	0,012	0,029	0,334
SD3-1(B)FP 002	15,83	0,833	5,64	1,76	0,078	0,206	65,77	0,024	0,186	0,111	0,026	9,21	0,115	0,131	0,116
SD3-1(B)FP 003	13,30	3,16	7,22	0,948	0,084		59,26	0,025	0,145	0,108	0,068	14,18	0,088	0,234	1,19
SD3-1(B)FP 004	1,26	0,197	1,29	0,344	0,033		85,40	0,008	0,188	0,041	0,006	11,14	0,034	0,018	0,052
SD3-1(B)FP 005	42,02	0,127	8,82	1,30	0,092	0,134	44,23	0,044	0,083	0,137	0,031	2,55	0,110	0,101	0,221
SD3-1(B)FP 006	58,04	2,45	12,34	2,99	0,077	0,098	21,84	0,024	0,098	0,070	0,014	1,52	0,065	0,090	0,352
SD3-1(B)FP 007	54,36	1,49	18,59	6,05	0,080		16,49	0,006	0,022	0,031	0,018	2,49	0,091	0,100	0,187
Mean value:	26,54	1,25	7,74	1,93	0,066	0,146	54,13	0,022	0,124	0,075	0,024	7,56	0,073	0,100	0,351
Sigma:	24,48	1,18	6,34	2,06	0,028	0,055	28,01	0,014	0,060	0,044	0,021	5,24	0,039	0,072	0,387
Sigma mean:	9,25	0,445	2,39	0,777	0,011	0,021	10,59	0,005	0,023	0,017	0,008	1,98	0,015	0,027	0,146

Observação: conjunto de valores dos elementos Si e K removidos, devido à grande oscilação entre valores.

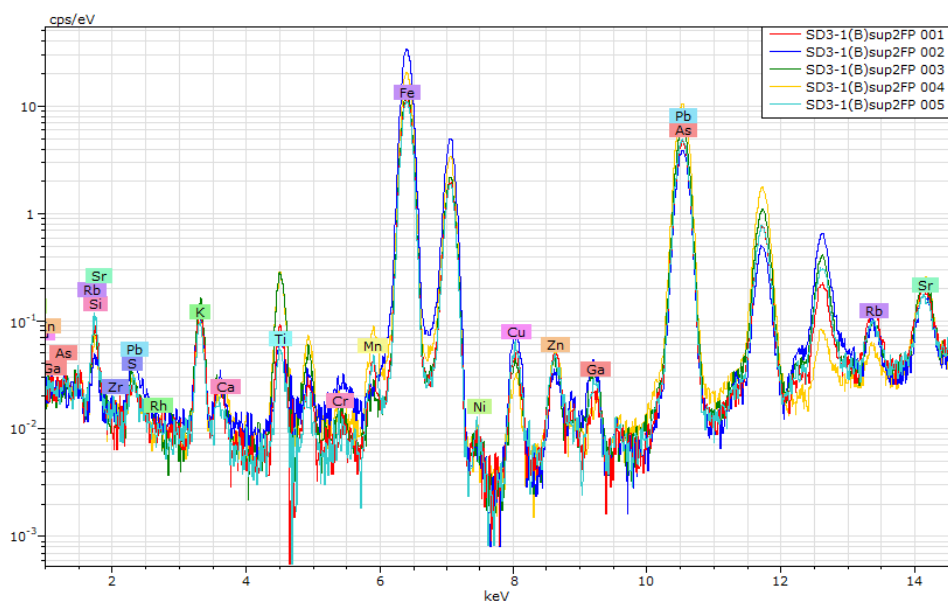
Spectrum	Si	S	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)FP 001	0,784	0,474	0,345	0,086	0,019		85,91		0,145	0,027	0,007	11,83	0,012	0,029	0,334
SD3-1(B)FP 002	15,83	0,833	5,64	1,76	0,078	0,206	65,77	0,024	0,186	0,111	0,026	9,21	0,115	0,131	0,116
SD3-1(B)FP 003	13,30	3,16	7,22	0,948	0,084		59,26	0,025	0,145	0,108	0,068	14,18	0,088	0,234	1,19
SD3-1(B)FP 004	1,26	0,197	1,29	0,344	0,033		85,40	0,008	0,188	0,041	0,006	11,14	0,034	0,018	0,052
SD3-1(B)FP 005	42,02	0,127	8,82	1,30	0,092	0,134	44,23	0,044	0,083	0,137	0,031	2,55	0,110	0,101	0,221
SD3-1(B)FP 006	58,04	2,45	12,34	2,99	0,077	0,098	21,84	0,024	0,098	0,070	0,014	1,52	0,065	0,090	0,352
SD3-1(B)FP 007	54,36	1,49	18,59	6,05	0,080		16,49	0,006	0,022	0,031	0,018	2,49	0,091	0,100	0,187
Mean value:	26,54	1,25	7,74	1,93	0,066	0,146	54,13	0,022	0,124	0,075	0,024	7,56	0,073	0,100	0,351
Sigma:	24,48	1,18	6,34	2,06	0,028	0,055	28,01	0,014	0,060	0,044	0,021	5,24	0,039	0,072	0,387
Sigma mean:	9,25	0,445	2,39	0,777	0,011	0,021	10,59	0,005	0,023	0,017	0,008	1,98	0,015	0,027	0,146

- SD3-2 (TQ)



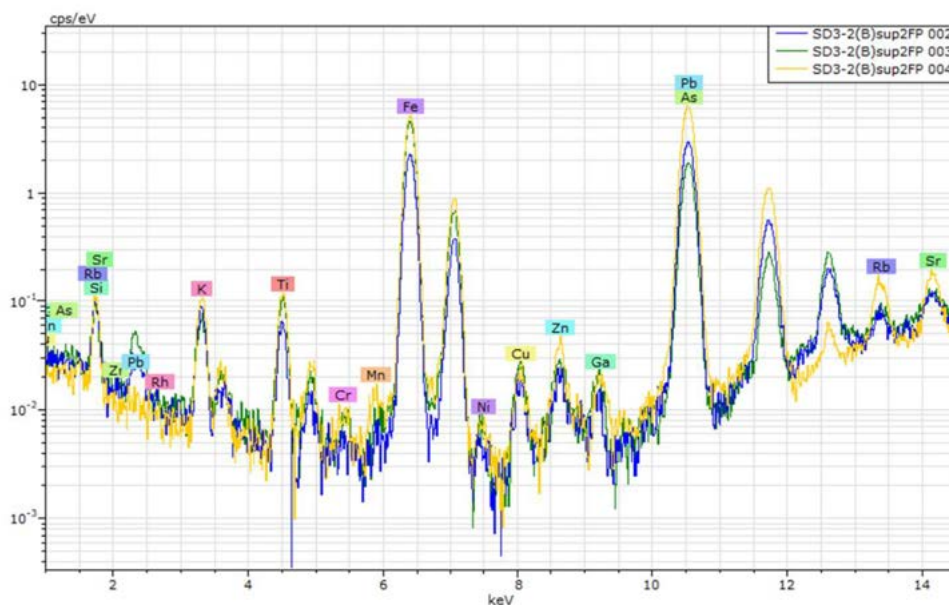
Spectrum	Si	S	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-2 Base TQ FP 001	68,71	1,35	6,31	1,30	0,044	0,061	20,36	0,009	0,070	0,042	0,004	1,60	0,055	0,031	0,051
SD3-2 Base TQ FP 002	55,08		8,80	4,06	0,069	0,107	29,08	0,022	0,148	0,098	0,017	2,08	0,059	0,081	0,296
SD3-2 Base TQ FP 003	62,73	0,391	14,71	8,26	0,057	0,018	9,05	0,010	0,037	0,039	0,017	4,24	0,133	0,165	0,145
SD3-2 Base TQ FP 004	67,43	2,60	17,00	4,31	0,065	0,023	6,84	0,013	0,538	0,018	0,009	0,959	0,057	0,064	0,082
Mean value:	63,49	1,45	11,70	4,48	0,059	0,052	16,33	0,014	0,198	0,049	0,012	2,22	0,076	0,085	0,144
Sigma:	6,17	1,11	4,99	2,86	0,011	0,041	10,36	0,006	0,231	0,034	0,006	1,42	0,038	0,057	0,109
Sigma mean:	3,08	0,554	2,49	1,43	0,006	0,021	5,18	0,003	0,116	0,017	0,003	0,711	0,019	0,029	0,054

- SD3-1 (> 2 mm)



Spectrum	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)sup2FP 001	30,11	2,34	5,86		1,26	0,042	0,140	51,67	0,020	0,212	0,132	0,026	7,31	0,108	0,169	0,603
SD3-1(B)sup2FP 002	3,30	1,11	1,52		0,299	0,044		87,18	0,012	0,290	0,081	0,029	4,52	0,054	0,112	1,45
SD3-1(B)sup2FP 003	22,74	2,61	6,56		3,48	0,068	0,049	53,86	0,019	0,160	0,105	0,035	9,05	0,064	0,190	1,00
SD3-1(B)sup2FP 004	9,69	1,15	2,72	0,249	2,26	0,045	0,247	67,71		0,110	0,126	0,024	15,28	0,033	0,199	0,162
SD3-1(B)sup2FP 005	36,98	2,43	4,55		0,721	0,053	0,175	46,70	0,031	0,214	0,128	0,027	6,98	0,067	0,123	0,812
Mean value:	20,56	1,93	4,24	0,249	1,60	0,050	0,153	61,42	0,021	0,197	0,114	0,028	8,63	0,065	0,159	0,805
Sigma:	13,98	0,735	2,11		1,28	0,011	0,082	16,37	0,007	0,067	0,021	0,004	4,05	0,027	0,039	0,476
Sigma mean:	6,25	0,329	0,944		0,573	0,005	0,037	7,32	0,003	0,030	0,009	0,002	1,81	0,012	0,018	0,213

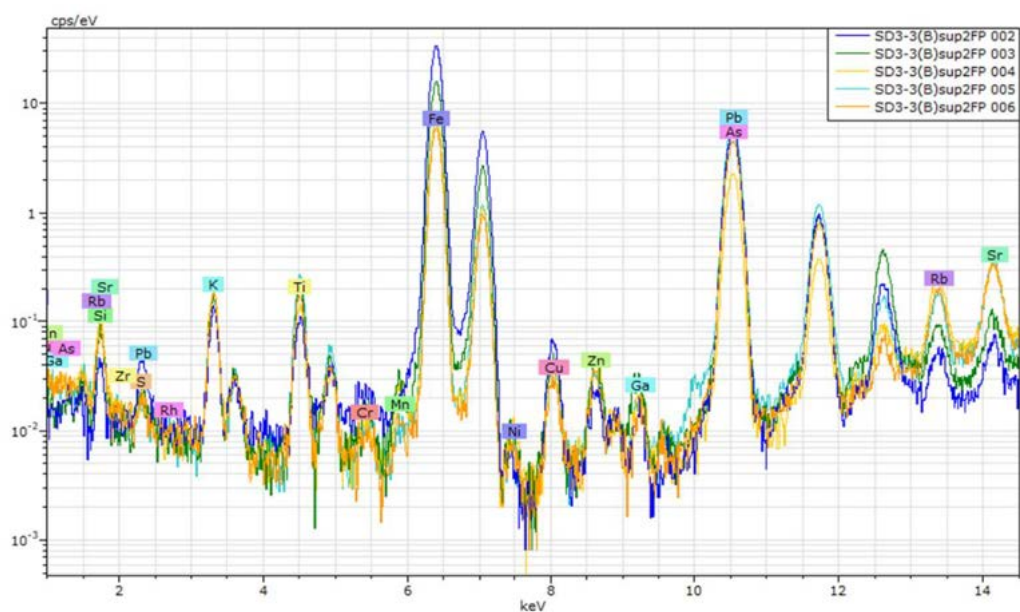
- SD3-2 (> 2 mm)



Spectrum	Si	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-2(B)sup2FP 002	72,16	8,88	1,60	0,038	0,010	13,15	0,014	0,052	0,043	0,002	3,55	0,033	0,056	0,415
SD3-2(B)sup2FP 003	56,27	7,99	2,89	0,071		29,54	0,020	0,102	0,069	0,018	2,35	0,034	0,047	0,592
SD3-2(B)sup2FP 004	53,43	9,47	2,56	0,074	0,047	26,61	0,018	0,066	0,078	0,029	7,35	0,100	0,104	0,064
Mean value:	60,62	8,78	2,35	0,061	0,029	23,10	0,017	0,074	0,064	0,016	4,42	0,056	0,069	0,357
Sigma:	10,09	0,745	0,674	0,020	0,026	8,74	0,003	0,026	0,018	0,014	2,61	0,039	0,031	0,269
Sigma mean:	5,83	0,430	0,389	0,011	0,015	5,05	0,002	0,015	0,011	0,008	1,51	0,022	0,018	0,155

Observação: ponto 001 removido.

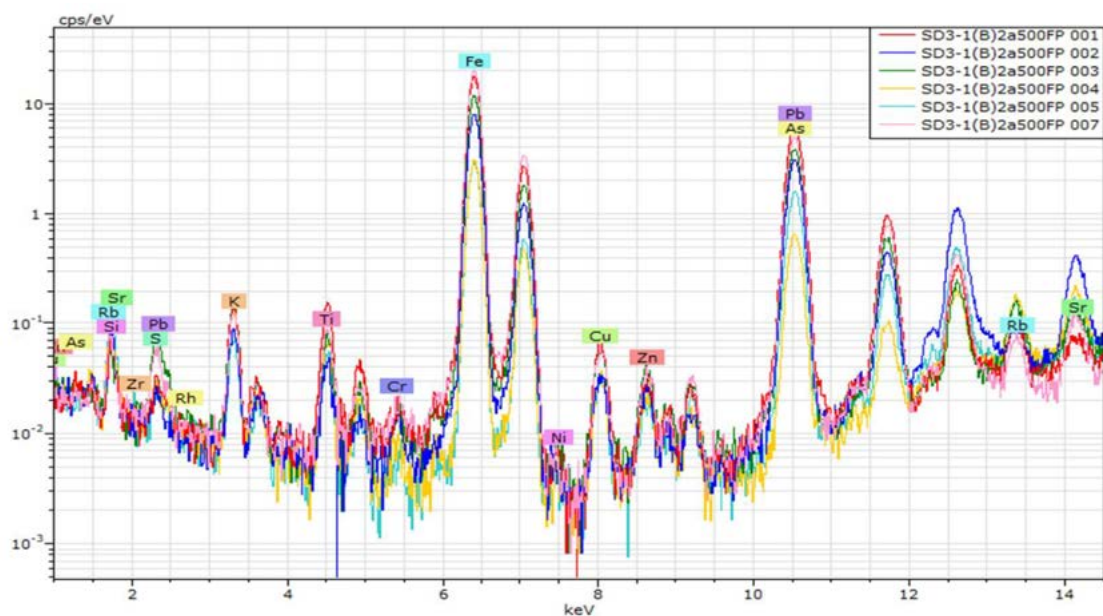
- SD3-3 (> 2 mm)



Spectrum	Si	S	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-3(B)sup2FP 002	3,71	1,11	2,19	0,540	0,036		84,08		0,239	0,049	0,008	7,46	0,032	0,035	0,510
SD3-3(B)sup2FP 003	19,75	1,36	6,51	2,28	0,068	0,079	60,43	0,027	0,187	0,110	0,024	7,92	0,065	0,073	1,12
SD3-3(B)sup2FP 004	47,50	1,12	12,12	2,52	0,076	0,108	32,76	0,034	0,130	0,103	0,032	2,96	0,186	0,214	0,141
SD3-3(B)sup2FP 005	43,28	0,606	9,90	4,45	0,063		32,18	0,017	0,135	0,071	0,014	8,55	0,133	0,259	0,348
SD3-3(B)sup2FP 006	44,23	1,54	12,72	3,53	0,066	0,033	30,53	0,022	0,113	0,080	0,022	6,56	0,168	0,279	0,107
Mean value:	31,69	1,15	8,69	2,66	0,062	0,073	48,00	0,025	0,161	0,083	0,020	6,69	0,117	0,172	0,445
Sigma:	19,15	0,350	4,37	1,47	0,015	0,038	23,69	0,007	0,052	0,025	0,009	2,21	0,066	0,111	0,411
Sigma mean:	8,56	0,156	1,96	0,657	0,007	0,017	10,59	0,003	0,023	0,011	0,004	0,986	0,030	0,050	0,184

Observação: ponto 007 removido.

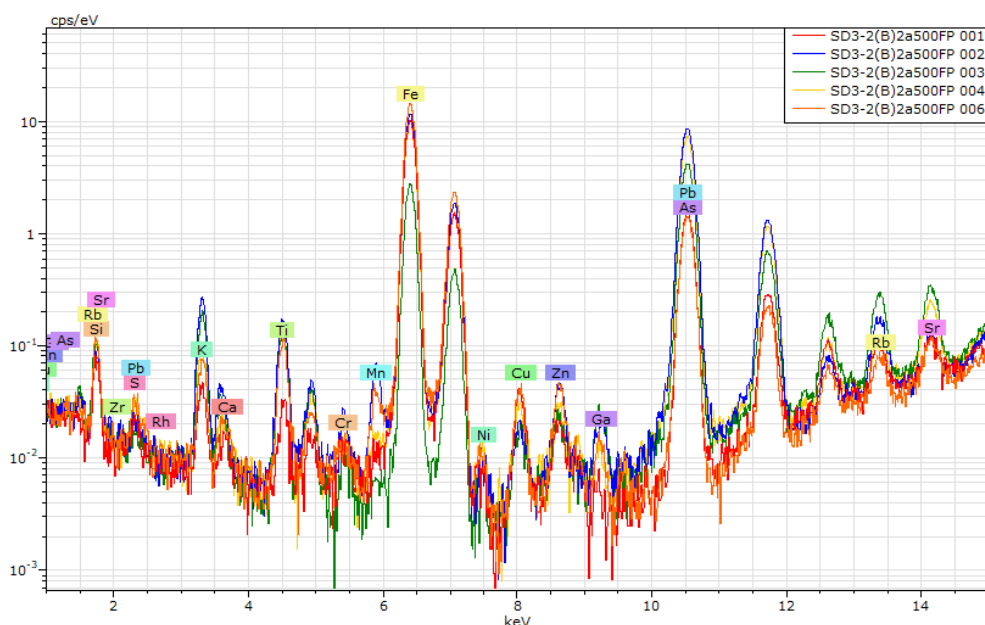
- SD3-1 (< 2 mm e > 500 µm)



Spectrum	Si	S	K	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)2a500FP 001	14,57	1,44	5,68	1,64	0,051	65,73	0,015	0,278	0,078	9,50	0,074	0,038	0,901
SD3-1(B)2a500FP 002	41,66	2,05	6,37	0,827	0,096	41,36	0,012	0,159	0,072	3,83	0,056	0,386	3,13
SD3-1(B)2a500FP 003	18,14	7,72	7,62	1,22	0,080	56,96	0,025	0,313	0,129	6,86	0,148	0,099	0,678
SD3-1(B)2a500FP 004	55,12	6,41	15,88	2,18	0,089	19,16	0,010	0,102	0,044	0,550	0,077	0,083	0,290
SD3-1(B)2a500FP 005	72,35	1,96	6,88	1,26	0,043	15,02	0,007	0,099	0,035	1,35	0,042	0,079	0,875
SD3-1(B)2a500FP 007	13,77	3,17	4,19	0,827	0,062	69,27	0,010	0,235	0,095	7,11	0,047	0,086	1,13
Mean value:	35,94	3,79	7,77	1,33	0,070	44,58	0,013	0,198	0,076	4,87	0,074	0,128	1,17
Sigma:	24,46	2,63	4,14	0,519	0,022	23,41	0,006	0,091	0,034	3,54	0,039	0,128	1,00
Sigma mean:	9,98	1,07	1,69	0,212	0,009	9,56	0,003	0,037	0,014	1,44	0,016	0,052	0,409

Observação: ponto 006 removido.

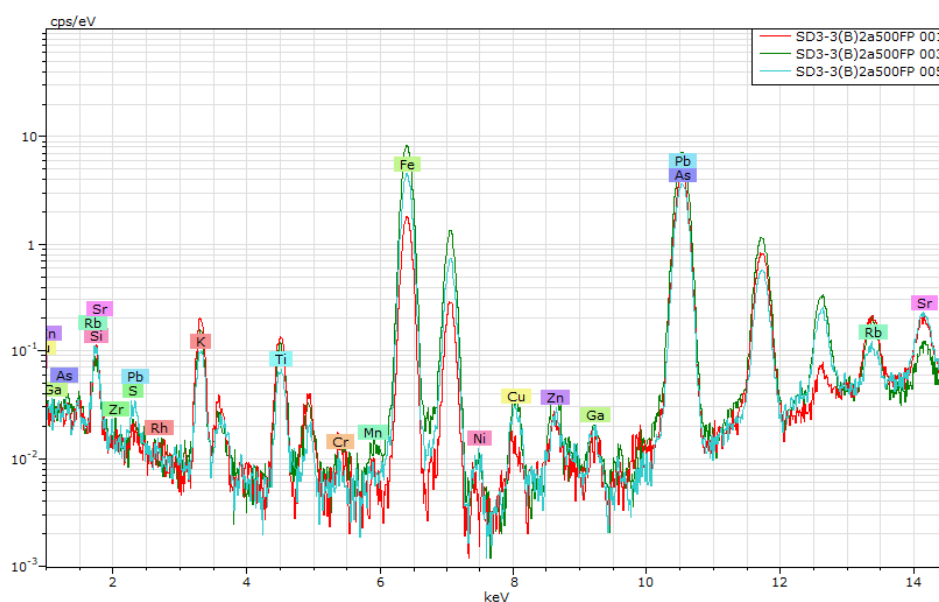
- SD3-2 (< 2 mm e > 500 µm)



Spectrum	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-2(B)2a500FP 001	34,43	2,08	2,95		0,502	0,085		55,48	0,046	0,245	0,087		3,57	0,109	0,092	0,330
SD3-2(B)2a500FP 002	24,83	1,09	12,10		2,33	0,105	0,268	46,99	0,023	0,064	0,100	0,030	11,71	0,146	0,066	0,152
SD3-2(B)2a500FP 003	54,70		19,13		4,09	0,107		16,95	0,011	0,046	0,040	0,025	4,28	0,167	0,176	0,278
SD3-2(B)2a500FP 004	38,65	1,67	5,35		2,12	0,104		41,29	0,046	0,093	0,059	0,008	10,15	0,076	0,171	0,202
SD3-2(B)2a500FP 006	29,32	2,00	3,04	0,274	1,39	0,053	0,117	60,78	0,037	0,185	0,144	0,027	2,38	0,054	0,070	0,130
Mean value:	36,38	1,71	8,51	0,274	2,08	0,091	0,192	44,30	0,033	0,127	0,086	0,018	6,42	0,110	0,115	0,218
Sigma:	11,49	0,451	7,01		1,33	0,023	0,107	17,04	0,015	0,085	0,040	0,013	4,21	0,047	0,054	0,084
Sigma mean:	5,14	0,202	3,13		0,595	0,010	0,048	7,62	0,007	0,038	0,018	0,006	1,88	0,021	0,024	0,038

Observação: ponto 005 removido.

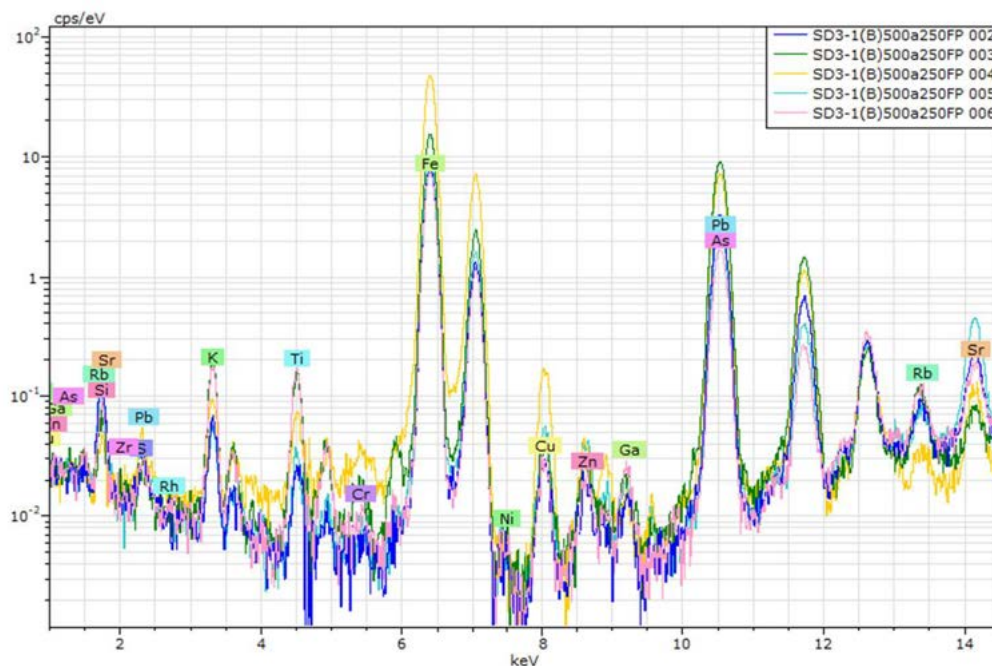
- SD3-3 (< 2 mm e > 500 µm)



Spectrum	Si	S	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-3(B)2a500FP 001	57,28	2,52	20,52	4,12	0,131		10,95	0,011	0,033	0,036	0,017	4,13	0,103	0,080	0,066
SD3-3(B)2a500FP 003	37,71	1,64	9,10	1,96	0,080	0,022	37,97	0,024	0,129	0,101	0,004	10,16	0,167	0,071	0,866
SD3-3(B)2a500FP 005	56,59	4,17	9,63	1,55	0,047		23,65	0,027	0,085	0,043	0,011	3,66	0,046	0,109	0,390
Mean value:	50,52	2,77	13,08	2,54	0,086	0,022	24,19	0,021	0,083	0,060	0,011	5,98	0,105	0,087	0,441
Sigma:	11,10	1,28	6,45	1,39	0,042		13,52	0,008	0,048	0,036	0,007	3,62	0,060	0,020	0,402
Sigma mean:	6,41	0,740	3,72	0,800	0,024		7,80	0,005	0,028	0,021	0,004	2,09	0,035	0,012	0,232

Observação: pontos 002 e 004 removidos.

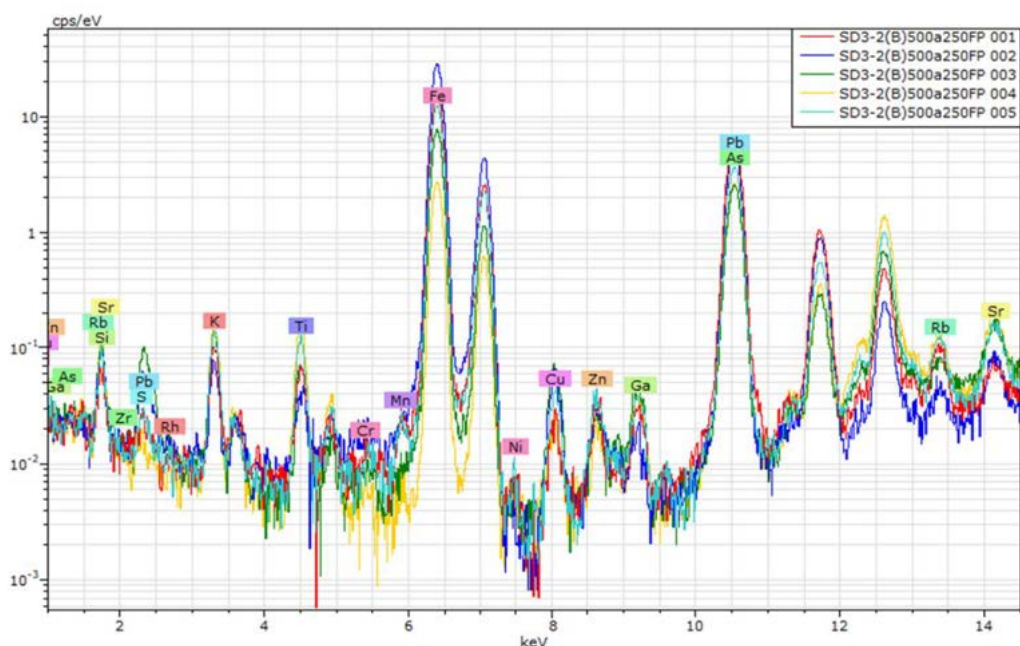
- SD3-1 (< 500 μm e > 250 μm)



Spectrum	Si	S	K	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)500a250FP 002	55,43	2,26	3,73	0,402	0,035	32,92	0,013	0,108	0,043	0,005	4,25	0,049	0,158	0,606
SD3-1(B)500a250FP 003	15,12	1,06	7,36	1,74	0,092	59,76	0,011	0,154	0,072	0,019	13,78	0,099	0,045	0,679
SD3-1(B)500a250FP 004	1,75	0,738	0,865	0,198	0,041	87,71		0,477	0,078		7,53	0,014	0,060	0,545
SD3-1(B)500a250FP 005	44,73	3,66	3,16	0,481	0,038	42,60	0,014	0,238	0,124	0,010	3,87	0,037	0,376	0,672
SD3-1(B)500a250FP 006	41,91	3,09	11,77	3,19	0,057	36,59	0,016	0,124	0,052	0,025	2,20	0,079	0,120	0,783
Mean value:	31,79	2,16	5,38	1,20	0,053	51,92	0,014	0,220	0,074	0,012	6,32	0,056	0,152	0,657
Sigma:	22,41	1,26	4,27	1,27	0,024	22,50	0,002	0,152	0,032	0,010	4,60	0,034	0,133	0,089
Sigma mean:	10,02	0,562	1,91	0,566	0,011	10,06	0,001	0,068	0,014	0,005	2,06	0,015	0,060	0,040

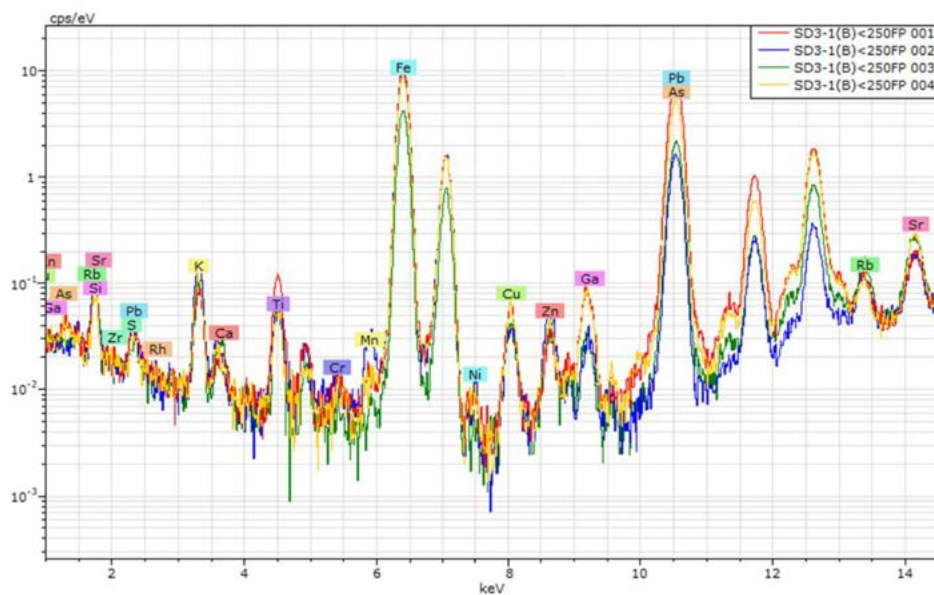
Observação: ponto 001 removido.

- SD3-2 (< 500 µm e > 250 µm)



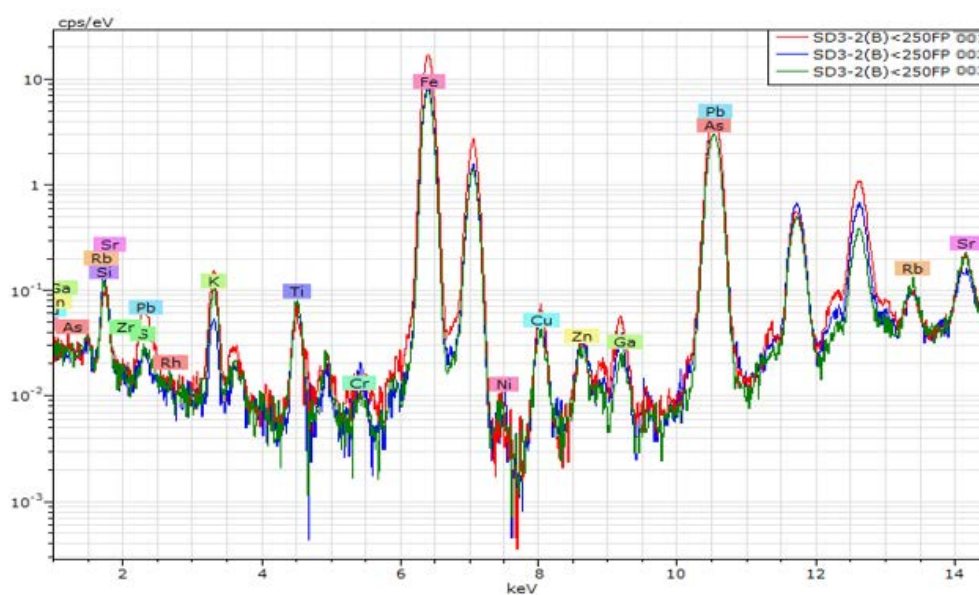
Spectrum	Si	S	K	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-2(B)500a250FP 001	14,66	1,20	4,06	0,799	0,053	0,041	65,78	0,021	0,104	0,095	0,023	11,54	0,085	0,042	1,49
SD3-2(B)500a250FP 002	9,19	1,35	1,33	0,214	0,033		79,45		0,219	0,073	0,011	7,50	0,024	0,050	0,549
SD3-2(B)500a250FP 003	42,93	8,47	8,19	1,18	0,052		34,52	0,014	0,261	0,053	0,035	2,62	0,028	0,091	1,57
SD3-2(B)500a250FP 004	61,53	3,53	12,71	3,71	0,048		14,43	0,013	0,059	0,028		1,50	0,054	0,106	2,27
SD3-2(B)500a250FP 005	30,08	1,29	6,56	1,60	0,049	0,064	53,04		0,167	0,112	0,004	4,42	0,079	0,117	2,42
Mean value:	31,68	3,17	6,57	1,50	0,047	0,052	49,44	0,016	0,162	0,072	0,018	5,52	0,054	0,081	1,66
Sigma:	21,31	3,12	4,30	1,34	0,008	0,016	25,64	0,004	0,082	0,033	0,014	4,06	0,028	0,034	0,746
Sigma mean:	9,53	1,39	1,92	0,598	0,004	0,007	11,47	0,002	0,037	0,015	0,006	1,82	0,012	0,015	0,334

- SD3-1 (< 250 µm)



Spectrum	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-1(B)<250FP 001	33,03	2,41	4,63		1,86	0,049	0,021	43,12	0,017	0,205	0,064	0,009	9,27	0,076	0,141	5,10
SD3-1(B)<250FP 002	37,59	3,44	9,09		0,938	0,045	0,130	45,30	0,034	0,157	0,154	0,039	2,08	0,071	0,118	0,810
SD3-1(B)<250FP 003	63,39	1,23	8,14	0,785	1,29	0,036		21,21	0,008	0,134	0,073		1,72	0,086	0,176	1,73
SD3-1(B)<250FP 004	32,60	1,92	7,59		0,961	0,060	0,028	45,02	0,033	0,236	0,115	0,029	6,00	0,062	0,268	5,08
Mean value:	41,65	2,25	7,36	0,785	1,26	0,048	0,060	38,66	0,023	0,183	0,101	0,026	4,77	0,074	0,176	3,18
Sigma:	14,66	0,930	1,93		0,429	0,010	0,061	11,68	0,013	0,046	0,041	0,015	3,57	0,010	0,066	2,24
Sigma mean:	7,33	0,465	0,964		0,214	0,005	0,031	5,84	0,006	0,023	0,021	0,008	1,79	0,005	0,033	1,12

- SD3-2 (< 250 μm)

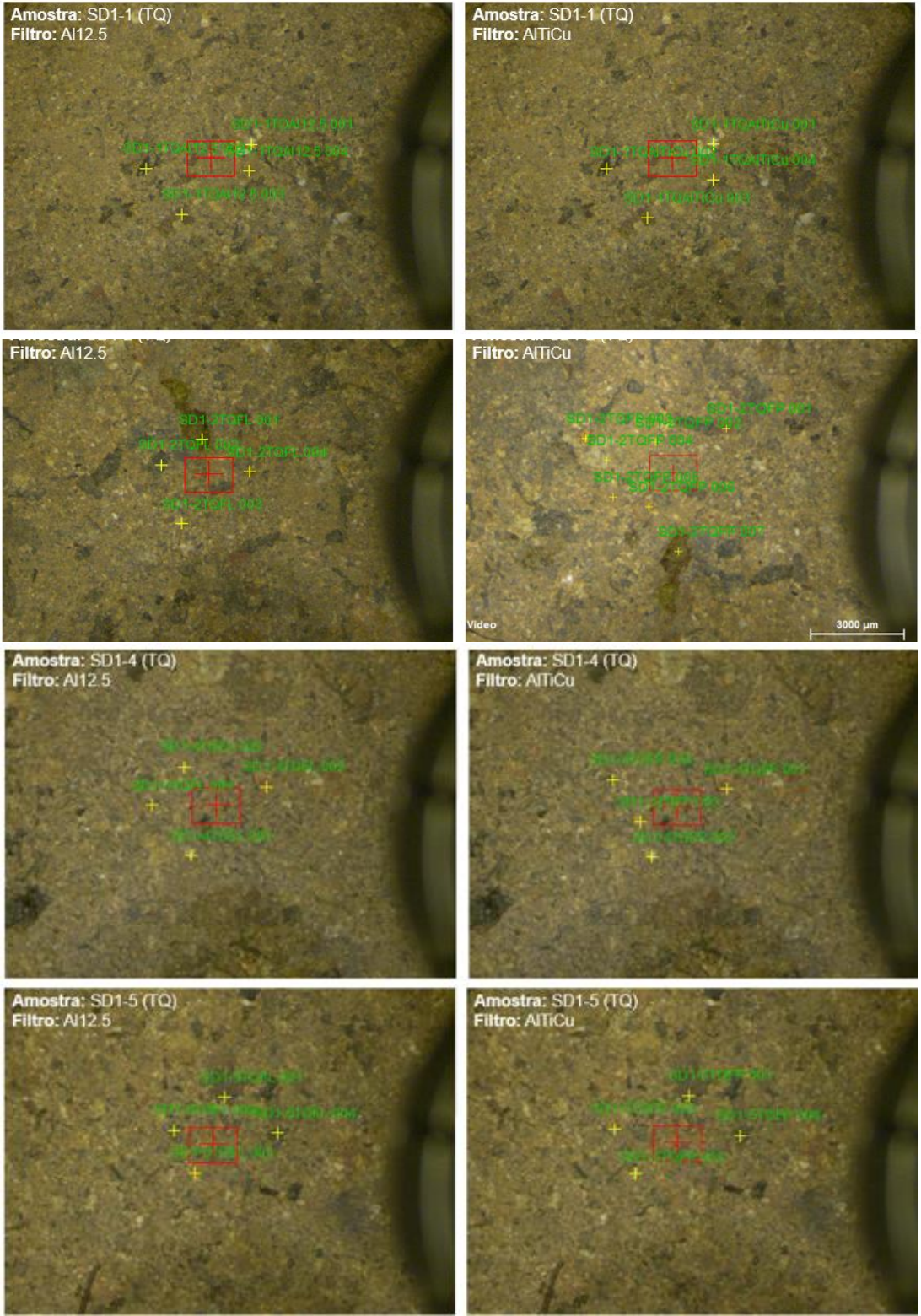


Spectrum	Si	S	K	Ti	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
SD3-2(B)<250FP 001	20,09	3,93	5,43	0,629	0,049	61,86	0,020	0,269	0,078	0,019	4,81	0,047	0,142	2,63
SD3-2(B)<250FP 002	50,09	2,01	2,97	1,01	0,100	36,53	0,021	0,208	0,084	0,016	5,27	0,054	0,099	1,54
SD3-2(B)<250FP 003	50,33	1,62	6,32	1,33	0,059	35,17	0,022	0,156	0,071	0,015	3,84	0,066	0,141	0,865
Mean value:	40,17	2,52	4,91	0,990	0,069	44,52	0,021	0,211	0,078	0,017	4,64	0,056	0,127	1,68
Sigma:	17,39	1,23	1,73	0,351	0,027	15,03	0,001	0,057	0,007	0,002	0,726	0,010	0,025	0,891
Sigma mean:	10,04	0,713	1,00	0,202	0,016	8,68	0,001	0,033	0,004	0,001	0,419	0,006	0,014	0,514

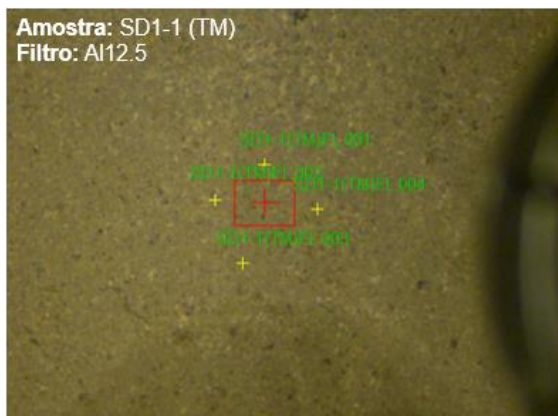
Anexo III – Imagens da Análise por Ponto Múltiplo

SD1

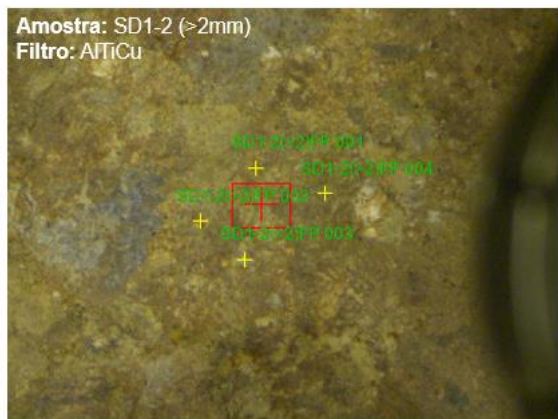
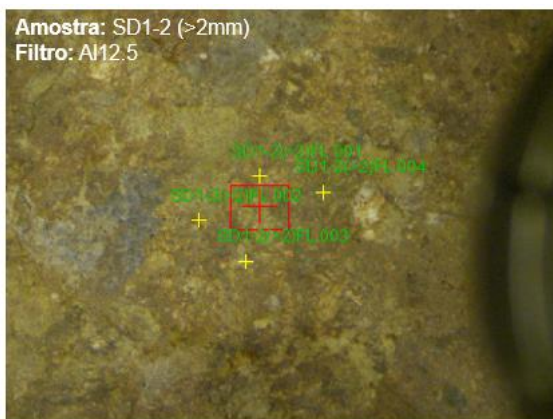
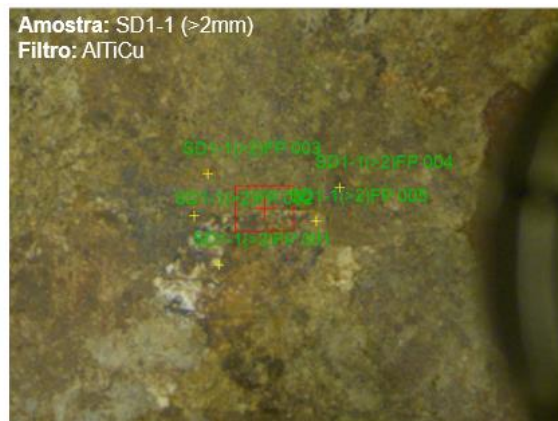
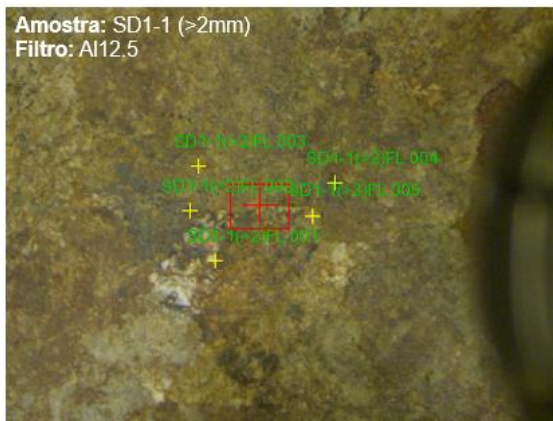
- Amostras SD1 (TQ)



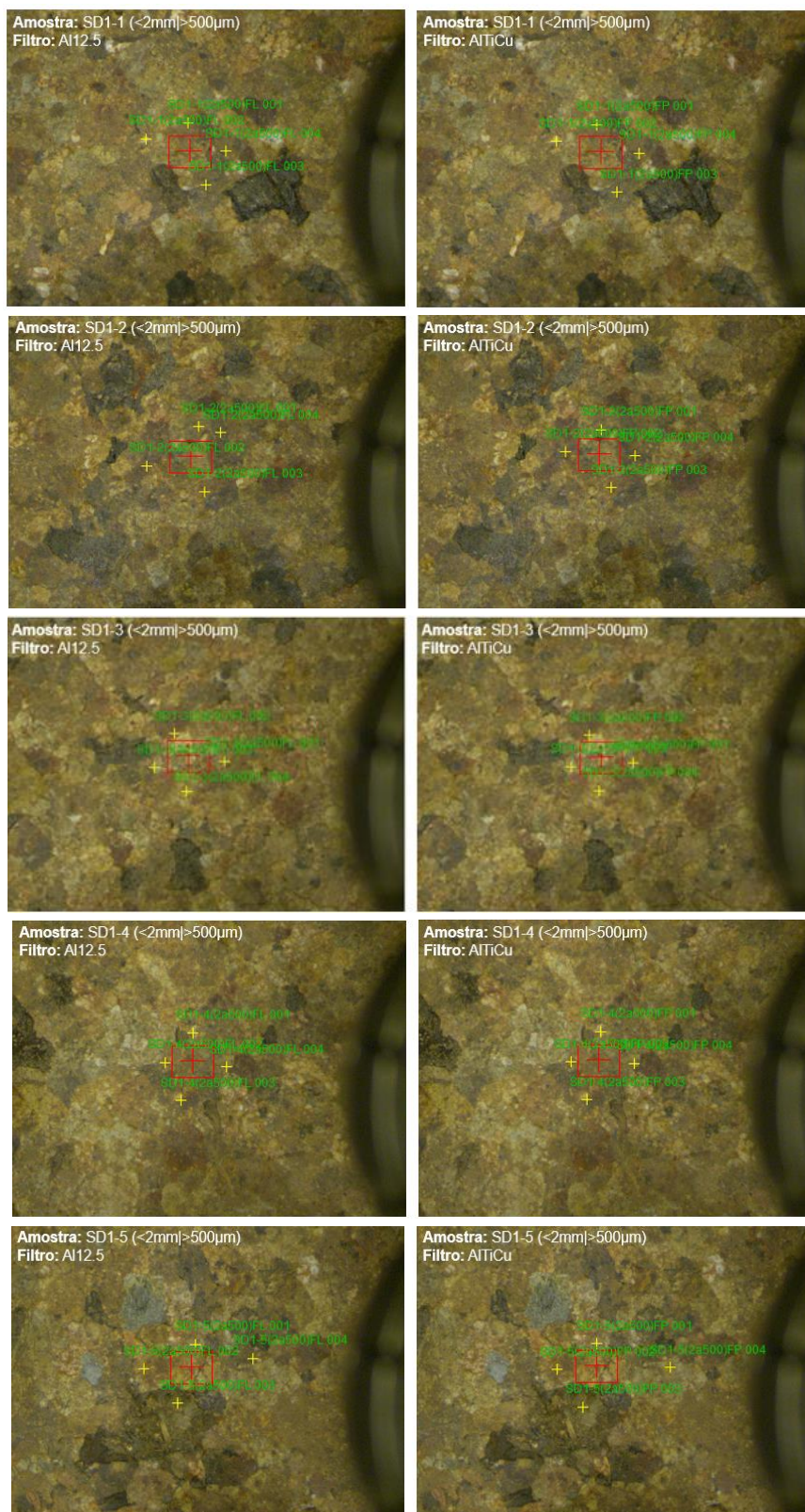
- Amostras SD1 (TM)



- Amostras SD1 (> 2 mm)

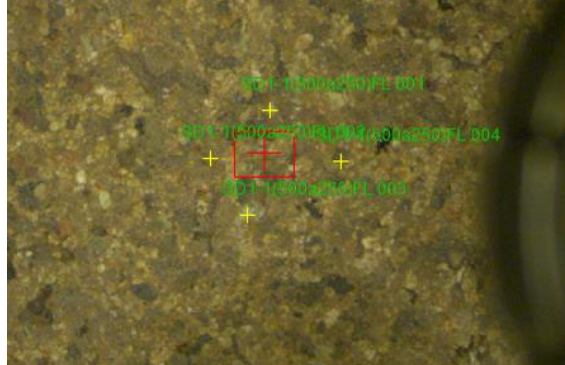


- Amostras SD1 (< 2 mm e > 500 µm)



- Amostras SD1 (< 500 µm e > 250 µm)

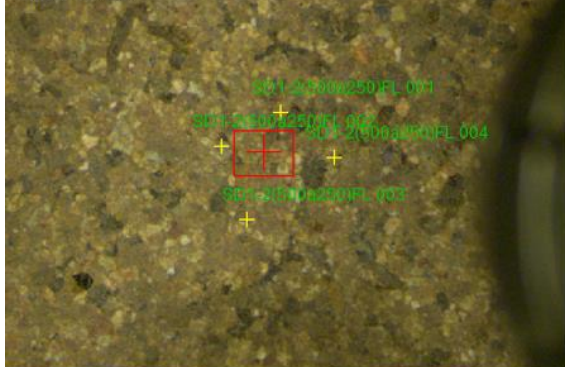
Amostra: SD1-1 (<500µm|>250µm)
Filtro: Al12.5



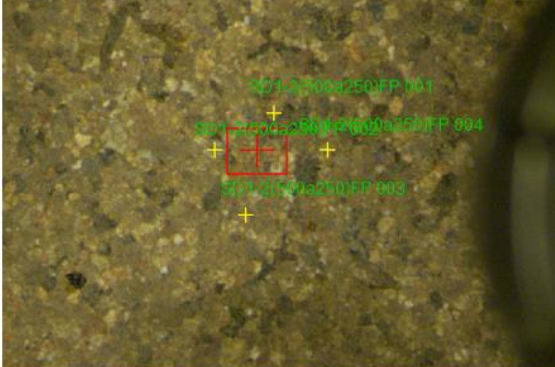
Amostra: SD1-1 (<500µm|>250µm)
Filtro: AlTiCu



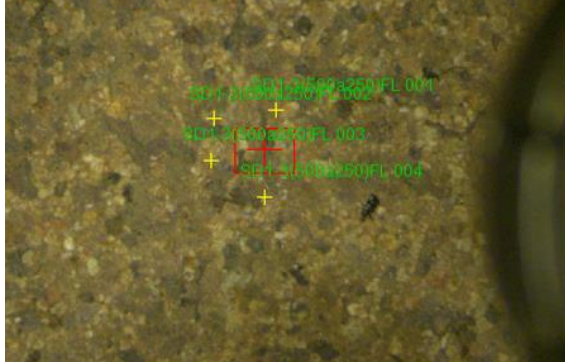
Amostra: SD1-2 (<500µm|>250µm)
Filtro: Al12.5



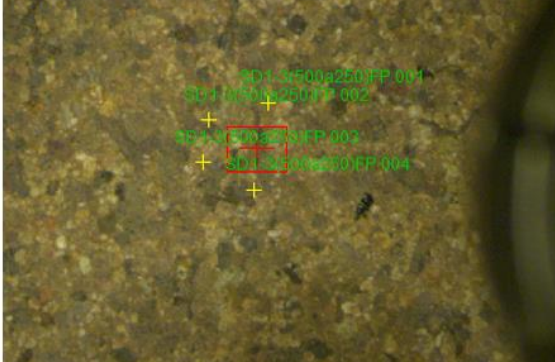
Amostra: SD1-2 (<500µm|>250µm)
Filtro: AlTiCu



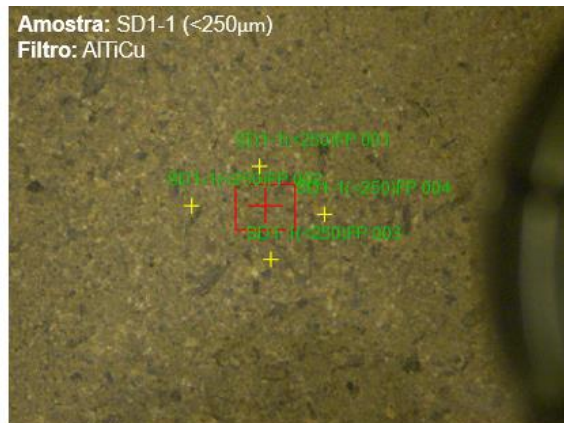
Amostra: SD1-3 (<500µm|>250µm)
Filtro: Al12.5



Amostra: SD1-3 (<500µm|>250µm)
Filtro: AlTiCu

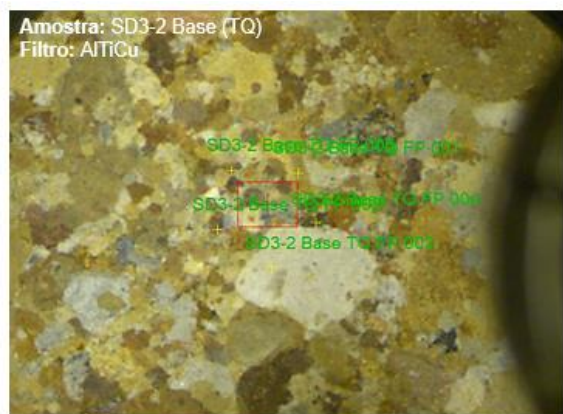
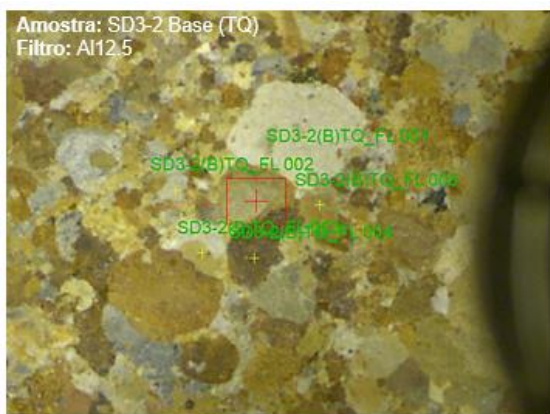
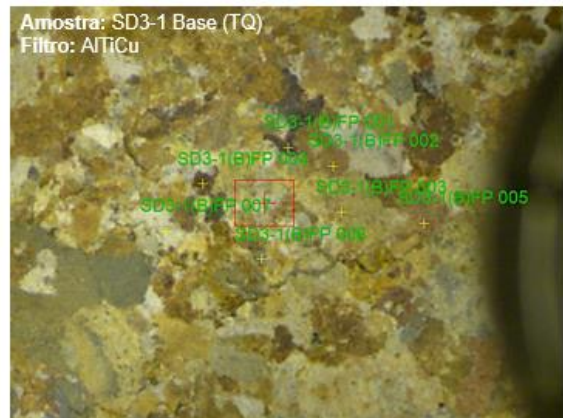
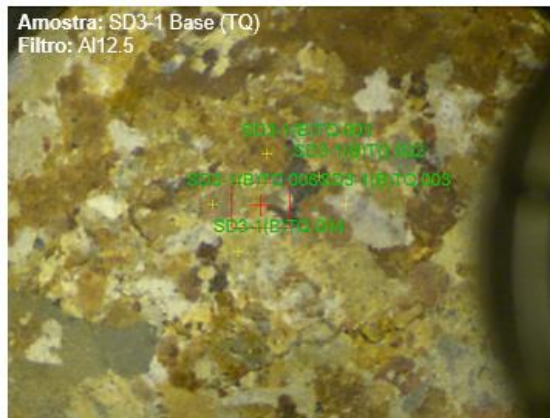


- Amostras SD1 (< 250 μm)

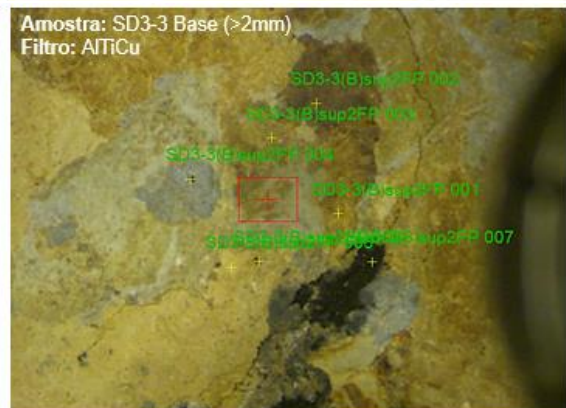
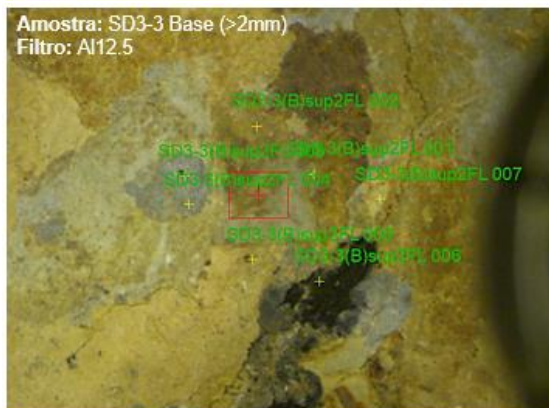
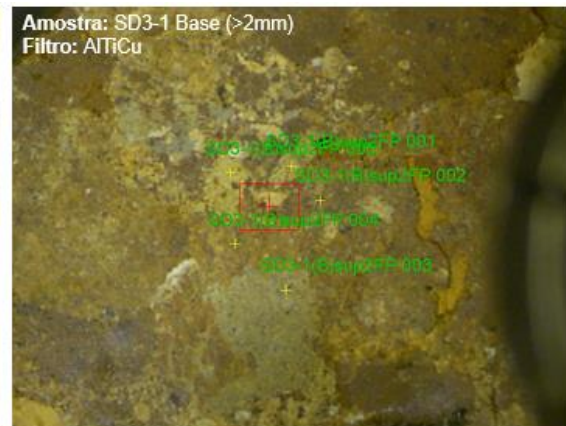
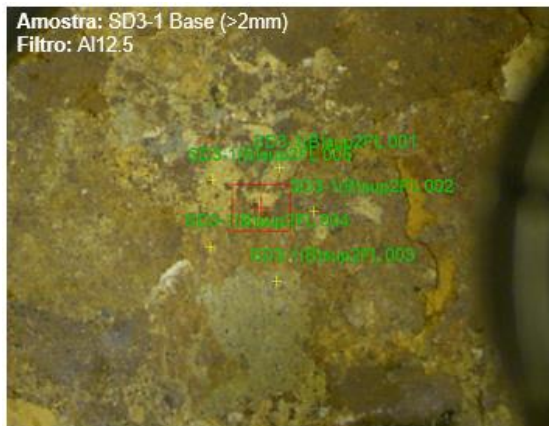


SD3

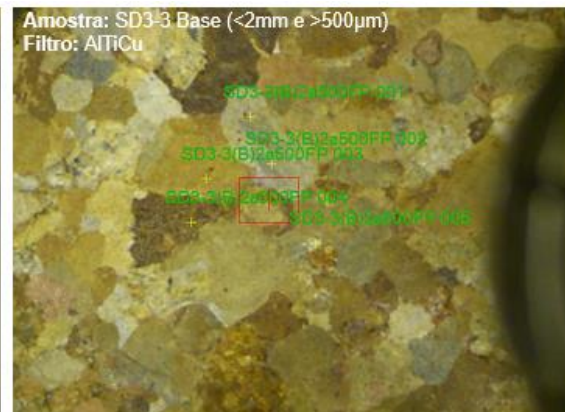
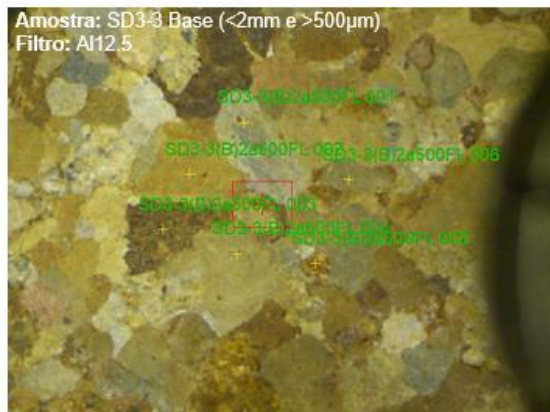
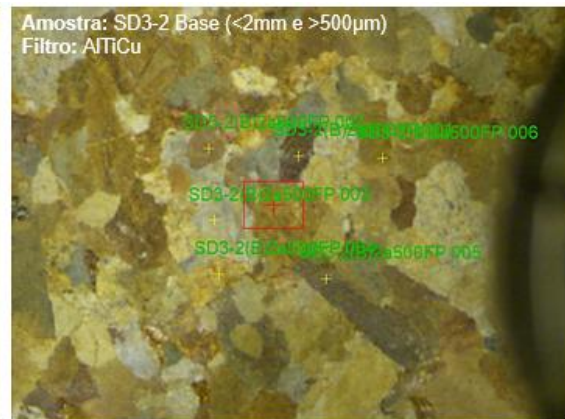
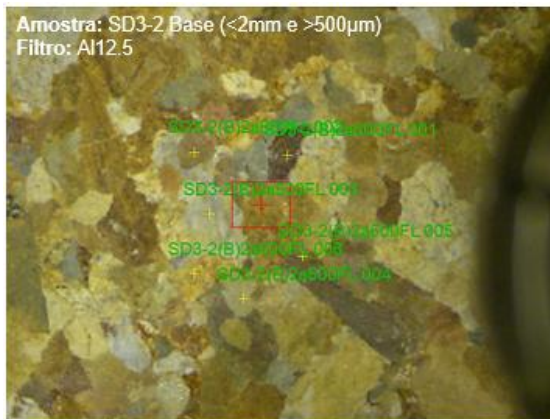
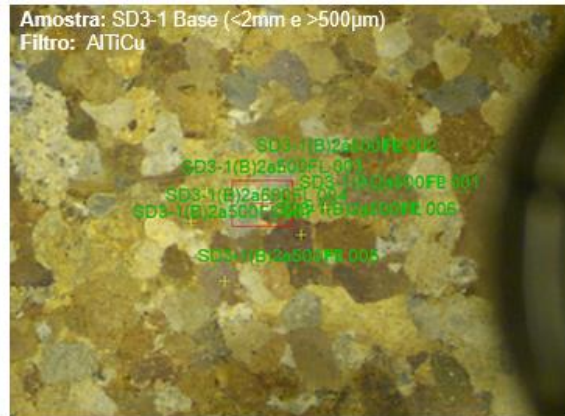
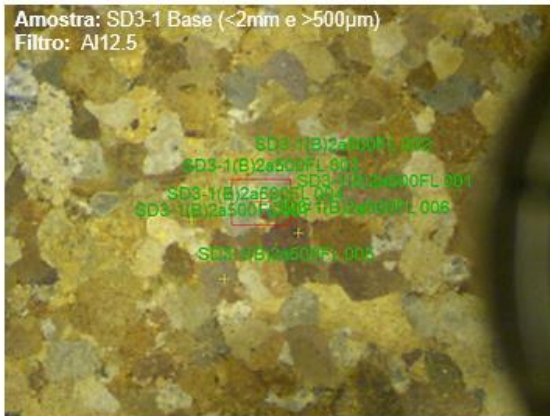
- Amostras SD3 (TQ)



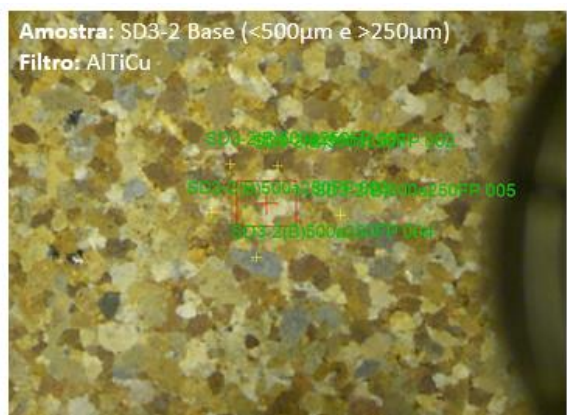
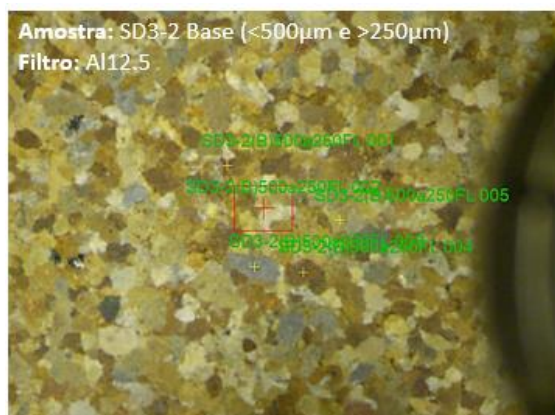
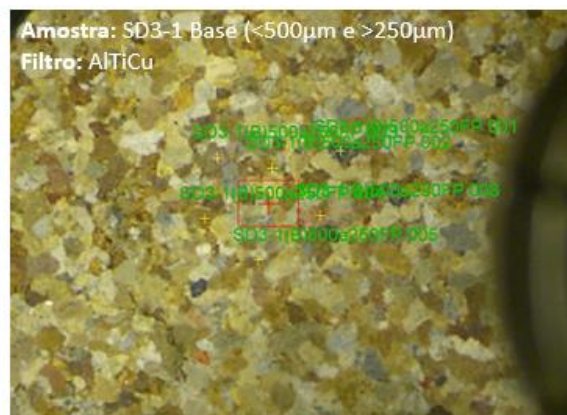
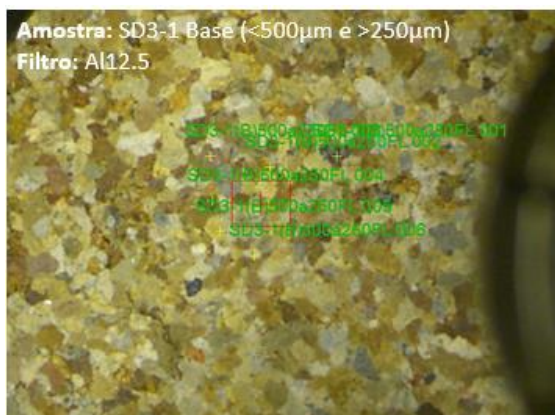
- Amostra SD3 (> 2 mm)



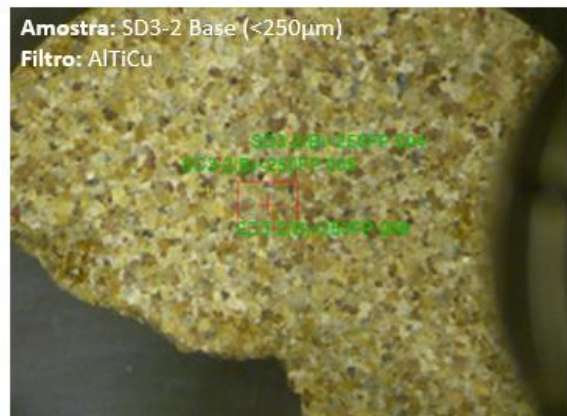
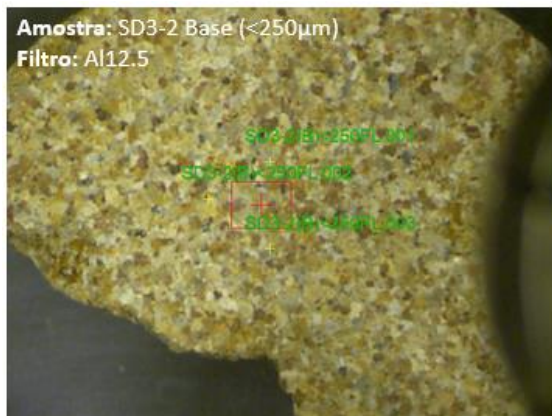
- SD3 (< 2 mm e > 500 µm)



- SD3 (< 500 μm e > 250 μm)



- SD3 (< 250 μm)



Anexo IV - Tabela de energias de emissão de raios X

Table of X-ray Emission Energies [keV]

atomic number	K _α	K _β	L _α	L _{β1}	L _{β2}	L _{γ1}
1 H						
2 He						
3 Li						
4 Be						
5 B						
6 C	0.277					
7 N	0.392					
8 O	0.525					
9 F	0.677					
10 Ne	0.848					
11 Na	1.041	1.067				
12 Mg	1.253	1.295				
13 Al	1.486	1.553				
14 Si	1.739	1.829				
15 P	2.013	2.136				
16 S	2.307	2.464				
17 Cl	2.621	2.815				
18 Ar	2.957	3.190				
19 K	3.312	3.599				
20 Ca	3.690	4.012	0.341	0.345		0.350
21 Sc	4.066	4.460	0.395	0.400		0.407
22 Ti	4.508	4.931	0.452	0.458		0.460
23 V	4.949	5.426	0.511	0.519		0.520
24 Cr	5.411	5.924	0.573	0.583		0.583
25 Mn	5.894	6.489	0.637	0.649		0.652
26 Fe	6.396	7.057	0.705	0.718		0.721
27 Co	6.924	7.648	0.776	0.791		0.794
28 Ni	7.471	8.263	0.851	0.869		
29 Cu	8.040	8.904	0.930	0.950		
30 Zn	8.630	9.570	1.012	1.034		
31 Ga	9.241	10.262	1.098	1.125		
32 Ge	9.874	10.979	1.188	1.218		
33 As	10.530	11.722	1.282	1.317		
34 Se	11.207	12.492	1.379	1.419		
35 Br	11.907	13.287	1.480	1.526		
36 Kr	12.631	14.107	1.586	1.636		1.703
37 Rb	13.373	14.956	1.694	1.752		2.050
38 Sr	14.140	15.829	1.806	1.871		2.196
39 Y	14.931	16.731	1.922	1.955		2.346
40 Zr	15.744	17.660	2.042	2.124	2.219	2.302
41 Nb	16.581	18.614	2.166	2.257	2.367	2.461
42 Mo	17.441	19.600	2.293	2.394	2.518	2.623
43 Tc	18.325	20.608	2.424	2.536		
44 Ru	19.233	21.646	2.558	2.683	2.835	2.964
45 Rh	20.165	22.712	2.696	2.834	3.001	3.143
46 Pd	21.121	23.806	2.838	2.990	3.171	3.328
47 Ag	22.101	24.928	2.984	3.150	3.347	3.519
48 Cd	23.106	26.081	3.133	3.316	3.528	3.716
49 In	24.136	27.260	3.286	3.487	3.713	3.920

atomic number	K _α	K _β	L _α	L _{β1}	L _{β2}	L _{γ1}	M _α
50 Sn	25.191	28.467	3.443	3.662	3.904	4.130	
51 Sb	26.271	29.706	3.604	3.843	4.100	4.347	
52 Te	27.377	30.974	3.769	4.029	4.301	4.570	
53 I	28.508	32.272	3.937	4.220	4.507	4.800	
54 Xe	29.666	33.599	4.109				
55 Cs	30.851	34.961	4.286	4.619	4.935	5.279	
56 Ba	32.062	36.354	4.465	4.827	5.156	5.530	
57 La	33.299	37.771	4.650	5.041	5.383	5.788	0.833
58 Ce	34.566	39.223	4.839	5.261	5.612	6.051	0.883
59 Pr	35.860	40.711	5.033	5.486	5.849	6.321	0.929
60 Nd	37.182	42.231	5.229	5.721	6.086	6.602	0.978
61 Pm	38.532	43.783	5.432	5.960	6.338	6.891	
62 Sm	39.911	45.366	5.635	6.204	6.586	7.177	1.081
63 Eu	41.320	46.987	5.845	6.455	6.842	7.479	1.131
64 Gd	42.757	48.642	6.056	6.712	7.102	7.784	1.185
65 Tb	44.226	50.325	6.272	6.977	7.365	8.100	1.240
66 Dy	45.724	52.058	6.494	7.246	7.634	8.417	1.293
67 Ho	47.253	53.813	6.719	7.524	7.910	8.746	1.347
68 Er	48.813	55.606	6.947	7.809	8.188	9.087	1.405
69 Tm	50.406	57.437	7.179	8.100	8.467	9.424	1.462
70 Yb	52.030	59.322	7.414	8.400	8.757	9.778	1.521
71 Lu	53.687	61.235	7.654	8.708	9.047	10.142	1.581
72 Hf	55.382	63.183	7.898	9.021	9.346	10.514	1.644
73 Ta	57.098	65.125	8.145	9.342	9.650	10.893	1.709
74 W	58.856	67.140	8.396	9.671	9.960	11.284	1.774
75 Re	60.646	69.199	8.651	10.008	10.274	11.683	1.842
76 Os	62.477	71.298	8.910	10.354	10.597	12.093	1.914
77 Ir	64.339	73.438	9.174	10.706	10.919	12.510	1.978
78 Pt	66.241	75.618	9.441	11.069	11.249	12.940	2.048
79 Au	68.177	77.840	9.712	11.440	11.583	13.379	2.120
80 Hg	70.154	80.103	9.987	11.821	11.922	13.828	2.195
81 Tl	72.167	82.497	10.267	12.211	12.270	14.289	2.268
82 Pb	74.221	84.859	10.550	12.612	12.621	14.762	2.342
83 Bi	76.315	87.328	10.837	13.021	12.978	15.245	2.418
84 Po	78.452	89.781	11.129	13.445	13.336	15.741	
85 At	80.624	92.267	11.425	13.874		16.249	
86 Rn	82.843	94.850	11.725	14.313		16.768	
87 Fr	85.110	97.460	12.029	14.768	14.448	17.300	
88 Ra	87.419	100.113	12.338	15.233	14.839	17.845	
89 Ac	89.773	102.829	12.650	15.710		18.405	
90 Th	92.174	105.591	12.967	16.199	15.621	18.979	2.991
91 Pa	94.627	108.409	13.288	16.699	16.022	19.565	3.077
92 U	97.131	111.281	13.612	17.217	16.425	20.164	3.165
93 Np	99.407	113.725	13.942	17.747	16.837	20.781	
94 Pu	101.857	116.943	14.276	18.291	17.252	21.414	
95 Am	104.431	120.350	14.615	18.849	17.673	22.061	
96 Cm	107.139	122.733	14.953	19.399	18.096	22.703	
97 Bk	109.991	126.490	15.304	19.961	18.529	23.389	
98 Cf	112.999	127.794	15.652	20.557	18.983	24.070	



Anexo V – Resultados da Estatística e teste de normalidade

- SD1: filtros Al12.5 (FL) e AlTiCu (FP)

Com outliers												Sem outliers											
SD1 FL	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	Curtose	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD1 FL	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	Curtose	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	76,00	17,57	17,49	2,24	0,393	1,82	16,27	18,89	2,62	12,26	25,72	Al	75,00	17,46	17,49	2,05	-0,190	0,351	16,24	18,81	2,57	12,26	22,86
Si	76,00	52,73	54,71	9,67	-0,868	0,226	47,73	60,15	12,42	26,45	70,19	Si	74,00	53,41	55,10	8,83	-0,745	0,008	48,80	60,37	11,57	29,89	70,19
K	76,00	5,48	5,00	2,22	2,41	10,44	4,23	6,18	1,95	2,20	17,48	K	71,00	5,08	4,95	1,43	0,370	-0,215	4,20	6,01	1,82	2,20	8,20
Ca	76,00	2,79	1,50	4,46	4,10	17,09	1,24	2,34	1,09	0,351	27,25	Ca	68,00	1,61	1,43	0,600	0,741	-0,128	1,17	1,94	0,776	0,351	3,01
Ti	76,00	2,26	1,81	1,30	1,72	3,717	1,44	2,89	1,46	0,292	7,57	Ti	72,00	2,04	1,775	0,913	0,756	-0,044	1,43	2,67	1,24	0,292	4,56
Mn	76,00	0,667	0,311	1,45	5,76	37,32	0,229	0,452	0,223	0,073	11,06	Mn	67,00	0,319	0,300	0,155	0,917	0,381	0,201	0,383	0,182	0,073	0,722
Fe	76,00	18,05	15,68	8,60	2,08	4,86	12,98	19,50	6,52	7,80	53,01	Fe	70,00	15,98	14,95	4,70	0,737	0,472	12,88	18,50	5,62	7,80	28,78
Ni	3,00											Ni	3,00										
Cu	66,00	0,034	0,031	0,020	2,064	5,61	0,020	0,041	0,021	0,010	0,115	Cu	62,00	0,030	0,030	0,012	0,481	-0,099	0,020	0,039	0,019	0,010	0,064
Zn	75,00	0,072	0,058	0,059	5,473	37,76	0,048	0,079	0,030	0,018	0,495	Zn	68,00	0,059	0,056	0,019	0,625	0,209	0,047	0,068	0,021	0,018	0,108
Ga	0,00											Ga	0,00										
As	65,00	0,060	0,040	0,086	4,978	26,23	0,029	0,054	0,025	0,008	0,572	As	59,00	0,041	0,038	0,019	0,951	1,08	0,028	0,047	0,019	0,008	0,097
Rb	74,00	0,034	0,031	0,014	2,401	9,83	0,028	0,041	0,013	0,010	0,101	Rb	72,00	0,033	0,031	0,009	0,127	-0,011	0,028	0,040	0,013	0,010	0,052
Sr	76,00	0,061	0,059	0,016	0,540	0,44	0,050	0,069	0,019	0,022	0,103	Sr	73,00	0,059	0,057	0,014	0,163	0,024	0,050	0,067	0,017	0,022	0,094
Y	6,00											Y	6,00										
SD1 FP	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	Curtose	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD1 FP	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	Curtose	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	79,00	18,04	18,72	3,91	-0,938	0,569	16,45	20,88	4,42	6,73	25,31	Al	76,00	18,44	18,78	3,39	-0,696	0,127	16,64	20,94	4,30	9,92	25,31
Si	79,00	44,05	45,28	13,34	-0,180	0,300	36,31	52,40	16,09	12,98	78,05	Si	78,00	43,61	45,25	12,84	-0,347	0,162	36,23	52,29	16,06	12,98	72,51
K	79,00	5,24	4,74	2,50	1,65	3,67	3,67	6,22	2,54	1,57	14,90	K	75,00	4,83	4,68	1,78	0,651	0,347	3,55	5,84	2,30	1,57	10,00
Ca	79,00	2,21	1,74	1,77	2,89	8,58	1,37	2,20	0,830	0,625	9,33	Ca	70,00	1,68	1,60	0,554	0,698	0,702	1,33	1,95	0,628	0,625	3,38
Ti	79,00	3,02	2,47	2,19	2,62	7,71	1,82	3,40	1,58	0,740	11,70	Ti	74,00	2,55	2,45	1,09	0,676	0,337	1,73	3,16	1,43	0,740	5,65
Mn	79,00	0,524	0,383	0,412	1,80	2,78	0,276	0,616	0,340	0,108	1,90	Mn	71,00	0,406	0,370	0,214	0,985	0,510	0,270	0,490	0,220	0,108	1,04
Fe	79,00	26,57	23,60	13,12	1,49	2,12	17,79	30,21	12,42	6,67	71,29	Fe	72,00	23,34	22,19	8,14	0,595	0,206	17,28	27,92	10,64	6,67	44,67
Ni	79,00	0,014	0,013	0,008	4,51	29,66	0,010	0,017	0,007	0,005	0,067	Ni	77,00	0,014	0,013	0,004	0,307	-0,678	0,010	0,017	0,007	0,005	0,023
Cu	79,00	0,050	0,047	0,026	1,80	5,37	0,032	0,062	0,030	0,013	0,163	Cu	76,00	0,047	0,045	0,019	0,326	-0,655	0,031	0,062	0,030	0,013	0,090
Zn	79,00	0,096	0,080	0,064	2,46	7,98	0,057	0,111	0,054	0,025	0,413	Zn	72,00	0,080	0,077	0,033	0,817	0,485	0,055	0,098	0,043	0,025	0,181
Ga	79,00	0,013	0,012	0,005	0,929	1,59	0,010	0,016	0,006	0,005	0,031	Ga	78,00	0,013	0,012	0,004	0,457	-0,256	0,010	0,016	0,006	0,005	0,023
As	79,00	0,053	0,050	0,029	0,797	0,848	0,030	0,072	0,042	0,008	0,148	As	78,00	0,052	0,050	0,027	0,535	0,037	0,030	0,072	0,042	0,008	0,129
Rb	79,00	0,035	0,033	0,014	0,735	0,360	0,024	0,042	0,018	0,010	0,076	Rb	76,00	0,034	0,032	0,012	0,400	-0,308	0,024	0,041	0,017	0,010	0,064
Sr	79,00	0,070	0,062	0,031	3,20	15,15	0,053	0,083	0,030	0,023	0,247	Sr	77,00	0,066	0,062	0,019	0,507	-0,026	0,053	0,077	0,024	0,023	0,118
Y	79,00	0,016	0,015	0,006	1,17	1,32	0,012	0,019	0,008	0,006	0,037	Y	76,00	0,016	0,015	0,005	0,706	-0,107	0,011	0,018	0,007	0,006	0,029

- SD1: TQ e TM

Com outliers											Sem outliers										
SD1 TQ	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD1 TQ	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	35,00	17,031	17,497	3,954	-0,769	15,386	19,905	4,519	6,726	22,885	Al	35,00	17,03	17,50	3,95	-0,769	15,39	19,91	4,52	6,73	22,88
Si	35,00	49,977	50,473	13,707	-0,800	43,705	60,525	16,820	12,984	78,052	Si	32,00	51,3	51,22	9,96	-0,460	45,56	60,50	14,95	26,56	66,82
K	35,00	4,793	4,617	1,419	0,394	4,057	5,510	1,453	2,004	8,449	K	34,00	4,69	4,60	1,29	0,074	4,05	5,27	1,22	2,00	7,24
Ca	35,00	3,644	1,816	4,934	2,644	1,401	2,690	1,289	0,722	20,793	Ca	31,00	2,04	1,78	1,30	3,31	1,38	2,25	0,870	0,722	7,92
Ti	35,00	2,180	1,944	0,859	0,796	1,480	2,758	1,278	0,995	4,496	Ti	34,00	2,14	1,90	0,842	0,901	1,48	2,70	1,22	0,995	4,50
Mn	35,00	0,845	0,308	1,908	4,897	0,233	0,555	0,322	0,110	11,065	Mn	30,00	0,380	0,293	0,335	2,85	0,210	0,383	0,174	0,110	1,66
Fe	35,00	21,089	16,294	14,192	2,324	13,176	24,315	11,139	8,268	71,294	Fe	29,00	16,17	14,15	5,27	0,752	12,87	18,40	5,53	8,27	27,78
Ni	19,00	0,012	0,012	0,004	0,307	0,009	0,015	0,006	0,005	0,019	Ni	19,00	0,012	0,012	0,004	0,307	0,009	0,015	0,006	0,005	0,019
Cu	35,00	0,045	0,039	0,029	1,746	0,027	0,055	0,029	0,013	0,147	Cu	31,00	0,037	0,032	0,016	0,456	0,026	0,046	0,020	0,013	0,069
Zn	35,00	0,076	0,063	0,040	2,268	0,050	0,087	0,037	0,036	0,230	Zn	33,00	0,068	0,062	0,023	0,597	0,050	0,084	0,035	0,036	0,126
Ga	19,00	0,012	0,010	0,005	0,758	0,009	0,014	0,005	0,005	0,022	Ga	19,00	0,012	0,010	0,005	0,758	0,009	0,014	0,005	0,005	0,022
As	35,00	0,067	0,044	0,074	4,615	0,037	0,069	0,032	0,017	0,459	As	33,00	0,053	0,043	0,027	1,26	0,037	0,067	0,030	0,017	0,130
Rb	35,00	0,031	0,029	0,012	1,141	0,023	0,036	0,014	0,010	0,064	Rb	32,00	0,030	0,029	0,010	1,27	0,023	0,034	0,011	0,010	0,061
Sr	35,00	0,060	0,054	0,021	0,896	0,045	0,070	0,025	0,023	0,118	Sr	34,00	0,059	0,054	0,019	0,707	0,045	0,069	0,025	0,023	0,101
Y	19,00	0,015	0,014	0,007	1,217	0,010	0,019	0,009	0,006	0,034	Y	19,00	0,015	0,014	0,007	1,22	0,010	0,019	0,009	0,006	0,034
SD1 TM	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD1 TM	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	14,00	17,949	17,411	2,084	1,618	16,384	18,941	2,557	15,926	23,568	Al	12,00	17,31	17,26	1,20	0,666	16,36	17,79	1,43	15,93	19,50
Si	14,00	49,963	50,599	8,046	-0,345	44,304	56,079	11,775	34,815	61,286	Si	13,00	49,24	48,74	7,88	-0,243	43,85	55,70	11,85	34,81	61,29
K	14,00	4,897	4,631	1,160	1,492	4,277	5,539	1,262	3,451	8,020	K	13,00	4,66	4,52	0,763	0,160	4,25	5,14	0,882	3,45	5,79
Ca	14,00	2,113	1,714	1,239	2,971	1,523	2,338	0,816	1,200	6,139	Ca	13,00	1,80	1,69	0,458	0,517	1,50	2,21	0,710	1,20	2,56
Ti	14,00	2,390	2,060	1,122	1,898	1,771	2,966	1,195	1,288	5,574	Ti	13,00	2,15	2,05	0,674	0,586	1,76	2,49	0,728	1,29	3,22
Mn	14,00	0,416	0,391	0,110	0,808	0,350	0,459	0,109	0,267	0,654	Mn	12,00	0,426	0,391	0,110	0,923	0,354	0,480	0,126	0,278	0,654
Fe	14,00	21,940	18,970	6,697	0,950	17,485	26,755	9,270	14,415	34,986	Fe	14,00	21,94	18,97	6,70	0,950	17,49	26,75	9,27	14,41	34,99
Ni	7,00	0,014	0,012	0,004	0,783	0,011	0,017	0,006	0,011	0,020	Ni	7,00	0,014	0,012	0,004	0,783	0,011	0,017	0,006	0,011	0,020
Cu	14,00	0,040	0,036	0,015	0,724	0,028	0,050	0,022	0,020	0,071	Cu	14,00	0,040	0,036	0,015	0,724	0,028	0,050	0,022	0,020	0,071
Zn	14,00	0,075	0,062	0,028	0,908	0,056	0,095	0,038	0,049	0,128	Zn	14,00	0,075	0,062	0,028	0,908	0,056	0,095	0,038	0,049	0,128
Ga	7,00	0,013	0,014	0,004	-0,440	0,010	0,017	0,006	0,007	0,017	Ga	7,00	0,013	0,014	0,004	-0,440	0,010	0,017	0,006	0,007	0,017
As	14,00	0,058	0,051	0,016	0,589	0,045	0,071	0,026	0,037	0,088	As	13,00	0,056	0,048	0,016	0,848	0,045	0,064	0,019	0,037	0,088
Rb	14,00	0,034	0,034	0,008	0,249	0,029	0,040	0,011	0,023	0,049	Rb	14,00	0,034	0,034	0,008	0,249	0,029	0,040	0,011	0,023	0,049
Sr	14,00	0,065	0,062	0,014	1,165	0,055	0,070	0,014	0,052	0,095	Sr	14,00	0,065	0,062	0,014	1,16	0,055	0,070	0,014	0,052	0,095
Y	7,00	0,016	0,017	0,003	-0,522	0,015	0,018	0,002	0,011	0,021	Y	7,00	0,016	0,017	0,003	-0,522	0,015	0,018	0,002	0,011	0,021

- SD1: > 2 mm e < 2 mm e > 500 µm

Com outliers											Sem outliers										
SD1 sup2	n	Média	Mediana	esvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD1 sup2	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	18,00	18,84	18,69	4,63	-0,430	16,65	22,11	5,46	9,92	25,72	Al	16,00	18,15	17,94	4,42	-0,379	16,25	22,02	5,76	9,92	25,31
Si	18,00	37,09	38,09	13,20	0,276	28,780	42,376	13,597	16,95	61,28	Si	18,00	37,09	38,09	13,20	0,276	28,78	42,38	13,60	16,95	61,28
K	18,00	5,56	4,42	4,26	1,98	2,77	6,41	3,64	2,20	17,48	K	16,00	4,23	3,76	1,85	0,697	2,72	5,33	2,61	2,20	7,97
Ca	18,00	1,38	1,21	0,414	1,53	1,15	1,44	0,284	0,969	2,403	Ca	15,00	1,22	1,18	0,166	0,653	1,13	1,29	0,160	0,969	1,57
Ti	18,00	4,17	3,35	3,54	0,967	1,58	5,78	4,20	0,292	11,70	Ti	18,00	4,17	3,35	3,54	0,967	1,58	5,78	4,20	0,292	11,70
Mn	18,00	0,728	0,432	0,569	0,957	0,315	1,19	0,874	0,193	1,90	Mn	18,00	0,728	0,432	0,569	0,957	0,315	1,189	0,874	0,193	1,90
Fe	18,00	31,89	28,86	14,70	0,556	21,35	40,86	19,50	11,61	60,95	Fe	18,00	31,89	28,86	14,70	0,556	21,35	40,86	19,50	11,61	60,95
Ni	10,00	0,019	0,019	0,004	-0,229	0,017	0,022	0,005	0,013	0,025	Ni	10,00	0,019	0,019	0,004	-0,229	0,017	0,022	0,005	0,013	0,025
Cu	18,00	0,042	0,038	0,023	0,627	0,028	0,057	0,030	0,010	0,090	Cu	18,00	0,042	0,038	0,023	0,627	0,028	0,057	0,030	0,010	0,090
Zn	18,00	0,105	0,086	0,059	0,919	0,059	0,122	0,062	0,026	0,222	Zn	17,00	0,102	0,083	0,059	1,07	0,056	0,114	0,058	0,026	0,222
Ga	9,00	0,016	0,016	0,005	0,141	0,013	0,020	0,007	0,010	0,023	Ga	9,00	0,016	0,016	0,005	0,141	0,013	0,020	0,007	0,010	0,023
As	18,00	0,034	0,030	0,020	0,810	0,019	0,043	0,024	0,008	0,075	As	18,00	0,034	0,030	0,020	0,810	0,019	0,043	0,024	0,008	0,075
Rb	18,00	0,030	0,027	0,017	1,34	0,017	0,034	0,017	0,010	0,076	Rb	16,00	0,026	0,025	0,011	0,635	0,016	0,031	0,015	0,010	0,052
Sr	18,00	0,073	0,076	0,018	-0,225	0,060	0,086	0,026	0,036	0,105	Sr	18,00	0,073	0,076	0,018	-0,225	0,060	0,086	0,026	0,036	0,105
Y	9,00	0,019	0,015	0,008	1,20	0,015	0,025	0,010	0,012	0,034	Y	9,00	0,019	0,015	0,008	1,20	0,015	0,025	0,010	0,012	0,034
SD1 2_500	n	Média	Mediana	esvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD1 2_500	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	40,00	18,26	18,55	2,58	-0,839	17,05	20,12	3,07	11,52	22,39	Al	38,00	18,59	18,70	2,17	-0,552	17,46	20,13	2,67	13,54	22,39
Si	40,00	45,95	45,49	11,98	0,079	36,93	56,07	19,14	26,20	72,51	Si	39,00	45,27	45,23	11,32	-0,071	36,67	55,72	19,04	26,20	64,04
K	40,00	6,21	5,79	2,60	0,886	4,41	7,81	3,40	2,66	13,77	K	40,00	6,21	5,79	2,60	0,886	4,41	7,81	3,40	2,66	13,77
Ca	40,00	2,42	1,39	4,20	5,58	1,17	1,94	0,769	0,351	27,25	Ca	38,00	1,65	1,38	0,898	1,90	1,16	1,79	0,634	0,351	4,91
Ti	40,00	2,53	2,33	1,20	0,539	1,60	3,24	1,64	0,740	5,86	Ti	39,00	2,45	2,31	1,08	0,192	1,51	3,18	1,68	0,740	4,56
Mn	40,00	0,657	0,338	0,954	4,22	0,200	0,692	0,492	0,108	5,74	Mn	37,00	0,446	0,300	0,344	1,39	0,191	0,660	0,469	0,108	1,38
Fe	40,00	23,54	21,06	11,58	0,719	14,62	30,19	15,57	6,67	53,01	Fe	39,00	22,79	20,88	10,69	0,582	14,08	29,93	15,85	6,67	44,67
Ni	22,00	0,019	0,014	0,016	2,29	0,010	0,018	0,008	0,006	0,067	Ni	22,00	0,019	0,014	0,016	2,291	0,010	0,018	0,008	0,006	0,067
Cu	35,00	0,046	0,037	0,032	1,78	0,022	0,061	0,039	0,014	0,163	Cu	33,00	0,040	0,037	0,022	0,662	0,022	0,060	0,038	0,014	0,090
Zn	40,00	0,104	0,066	0,101	2,52	0,047	0,111	0,064	0,025	0,495	Zn	37,00	0,082	0,061	0,059	2,19	0,046	0,090	0,044	0,025	0,285
Ga	20,00	0,014	0,014	0,006	1,21	0,010	0,018	0,008	0,007	0,031	Ga	20,00	0,014	0,014	0,006	1,21	0,010	0,018	0,008	0,007	0,031
As	32,00	0,044	0,029	0,031	0,919	0,020	0,065	0,045	0,008	0,122	As	32,00	0,044	0,029	0,031	0,919	0,020	0,065	0,045	0,008	0,122
Rb	39,00	0,043	0,041	0,017	1,39	0,031	0,049	0,019	0,013	0,101	Rb	37,00	0,040	0,039	0,013	0,343	0,030	0,049	0,019	0,013	0,070
Sr	40,00	0,065	0,060	0,034	4,05	0,050	0,069	0,019	0,022	0,247	Sr	38,00	0,059	0,059	0,016	-0,022	0,050	0,067	0,016	0,022	0,093
Y	20,00	0,018	0,018	0,008	0,873	0,011	0,023	0,011	0,009	0,037	Y	20,00	0,018	0,018	0,008	0,873	0,011	0,023	0,011	0,009	0,037

- SD1: < 500 µm e > 250 µm e < 250 µm

Com outliers											Sem outliers										
SD1 500_250	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD1 500_250	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	24,00	17,85	17,80	2,16	-1,01	16,65	19,34	2,69	11,12	21,86	Al	23,00	18,14	17,90	1,66	0,397	16,72	19,43	2,71	15,46	21,86
Si	24,00	53,95	53,12	8,48	-0,132	48,17	60,18	12,01	34,01	71,98	Si	24,00	53,95	53,12	8,48	-0,132	48,17	60,18	12,01	34,01	71,98
K	24,00	5,38	5,20	1,99	0,838	4,47	6,12	1,66	2,26	10,46	K	22,00	4,96	5,09	1,42	-0,317	4,19	5,87	1,68	2,26	7,46
Ca	24,00	2,05	1,71	1,05	1,51	1,41	2,47	1,06	0,951	4,85	Ca	22,00	1,97	1,58	1,06	1,82	1,40	2,02	0,612	0,951	4,85
Ti	24,00	2,32	2,00	0,980	0,651	1,64	3,07	1,44	1,02	4,13	Ti	24,00	2,32	2,00	0,980	0,651	1,64	3,07	1,44	1,02	4,13
Mn	24,00	0,320	0,259	0,212	1,31	0,162	0,353	0,192	0,073	0,860	Mn	22,00	0,274	0,242	0,152	1,152	0,161	0,347	0,186	0,073	0,669
Fe	24,00	17,85	17,19	5,06	0,192	14,11	21,58	7,47	7,89	26,81	Fe	24,00	17,85	17,19	5,06	0,192	14,11	21,58	7,47	7,89	26,81
Ni	12,00	0,012	0,012	0,003	0,761	0,011	0,013	0,002	0,008	0,018	Ni	12,00	0,012	0,012	0,003	0,761	0,011	0,013	0,002	0,008	0,018
Cu	21,00	0,034	0,030	0,015	1,61	0,024	0,040	0,015	0,016	0,079	Cu	21,00	0,034	0,030	0,015	1,61	0,024	0,040	0,015	0,016	0,079
Zn	24,00	0,063	0,060	0,026	0,532	0,047	0,080	0,034	0,018	0,124	Zn	24,00	0,063	0,060	0,026	0,532	0,047	0,080	0,034	0,018	0,124
Ga	12,00	0,011	0,011	0,003	-0,085	0,009	0,013	0,004	0,005	0,016	Ga	12,00	0,011	0,011	0,003	-0,085	0,009	0,013	0,004	0,005	0,016
As	23,00	0,042	0,037	0,018	0,892	0,030	0,051	0,021	0,016	0,080	As	21,00	0,039	0,037	0,017	1,27	0,029	0,043	0,015	0,016	0,080
Rb	24,00	0,035	0,035	0,010	0,134	0,028	0,043	0,015	0,018	0,054	Rb	24,00	0,035	0,035	0,010	0,134	0,028	0,043	0,015	0,018	0,054
Sr	24,00	0,065	0,057	0,030	3,68	0,052	0,066	0,014	0,039	0,193	Sr	23,00	0,059	0,056	0,013	0,858	0,052	0,065	0,013	0,039	0,092
Y	12,00	0,013	0,012	0,002	0,504	0,011	0,014	0,002	0,010	0,016	Y	12,00	0,013	0,012	0,002	0,504	0,011	0,014	0,002	0,010	0,016
SD1 inf250	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD1 inf250	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	24,00	17,28	17,74	2,99	-1,06	16,01	18,80	2,78	8,43	22,20	Al	23,00	17,66	18,14	2,37	-0,184	16,19	18,81	2,63	12,26	22,20
Si	24,00	51,58	53,31	10,86	-1,84	49,49	57,30	7,81	13,71	70,19	Si	22,00	52,45	53,31	6,60	-0,752	49,93	56,80	6,87	36,13	63,10
K	24,00	4,85	4,71	1,60	0,965	4,08	5,30	1,22	1,57	9,60	K	21,00	4,59	4,50	1,08	-0,758	4,09	5,20	1,12	1,57	6,46
Ca	24,00	2,45	1,91	2,19	2,85	1,44	2,25	0,813	0,625	9,33	Ca	22,00	1,83	1,83	0,592	0,315	1,40	2,07	0,673	0,625	3,06
Ti	24,00	2,85	2,34	2,45	2,83	1,46	2,71	1,25	1,22	11,45	Ti	22,00	2,17	2,13	0,760	0,524	1,45	2,61	1,16	1,22	3,67
Mn	24,00	0,401	0,406	0,144	0,151	0,294	0,485	0,191	0,177	0,665	Mn	24,00	0,401	0,406	0,144	0,151	0,294	0,485	0,191	0,177	0,665
Fe	24,00	20,06	17,71	10,44	3,36	15,90	20,60	4,69	7,80	63,63	Fe	23,00	18,17	17,66	4,89	0,484	15,79	20,05	4,26	7,80	30,80
Ni	12,00	0,014	0,012	0,004	0,842	0,011	0,016	0,005	0,010	0,021	Ni	12,00	0,014	0,012	0,004	0,842	0,011	0,016	0,005	0,010	0,021
Cu	22,00	0,047	0,046	0,014	0,294	0,037	0,055	0,018	0,020	0,075	Cu	22,00	0,047	0,046	0,014	0,294	0,037	0,055	0,018	0,020	0,075
Zn	23,00	0,076	0,065	0,028	1,18	0,057	0,081	0,024	0,036	0,141	Zn	19,00	0,065	0,063	0,015	0,573	0,055	0,075	0,020	0,036	0,101
Ga	12,00	0,012	0,011	0,003	0,651	0,011	0,014	0,003	0,008	0,018	Ga	12,00	0,012	0,011	0,003	0,651	0,011	0,014	0,003	0,008	0,018
As	22,00	0,090	0,065	0,111	4,27	0,050	0,076	0,025	0,033	0,572	As	19,00	0,060	0,062	0,015	0,058	0,049	0,072	0,022	0,033	0,090
Rb	23,00	0,031	0,030	0,006	1,09	0,026	0,033	0,007	0,024	0,048	Rb	22,00	0,030	0,030	0,005	0,694	0,026	0,032	0,006	0,024	0,042
Sr	24,00	0,067	0,064	0,017	1,09	0,057	0,072	0,015	0,045	0,108	Sr	23,00	0,066	0,064	0,016	1,26	0,056	0,070	0,014	0,045	0,108
Y	12,00	0,018	0,017	0,005	0,716	0,016	0,019	0,003	0,011	0,027	Y	12,00	0,018	0,017	0,005	0,716	0,016	0,019	0,003	0,011	0,027

- SD3: filtros Al12.5 (FL) e AlTiCu (FP)

Com outliers											Sem outliers										
SD3 FL	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD3 FL	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	49,00	12,28	13,18	4,16	-0,295	8,82	15,51	6,69	3,21	20,20	Al	49,00	12,28	13,18	4,16	-0,295	8,82	15,51	6,69	3,21	20,20
Si	49,00	41,11	41,13	13,96	-0,186	30,52	50,35	19,83	9,99	66,79	Si	49,00	41,11	41,13	13,96	-0,186	30,52	50,35	19,83	9,99	66,79
S	49,00	3,68	3,34	2,70	1,70	1,80	4,42	2,62	0,490	13,56	S	44,00	2,97	3,05	1,59	0,446	1,77	3,85	2,09	0,490	6,75
K	49,00	7,64	7,40	3,28	0,380	5,46	9,85	4,39	1,23	16,92	K	48,00	7,44	7,22	3,02	0,054	5,45	9,78	4,34	1,23	14,08
Ca	11,00										Ca	11,00	0,217	0,134	0,155	1,81	0,108	0,262	0,154	0,091	0,610
Ti	49,00	1,625	1,290	2,07	5,19	0,659	1,873	1,214	0,221	14,439	Ti	47,00	1,29	1,29	0,774	0,758	0,618	1,82	1,20	0,221	3,22
Cr	48,00	0,038	0,037	0,014	0,447	0,028	0,045	0,017	0,009	0,069	Cr	48,00	0,038	0,037	0,014	0,447	0,028	0,045	0,017	0,009	0,069
Mn	28,00	0,040	0,030	0,031	1,10	0,015	0,064	0,049	0,009	0,124	Mn	28,00	0,040	0,030	0,031	1,10	0,015	0,064	0,049	0,009	0,124
Fe	49,00	29,210	30,082	15,29	0,434	17,067	41,370	24,30	3,97	66,57	Fe	49,00	29,21	30,08	15,29	0,434	17,07	41,37	24,30	3,97	66,57
Ni	3,00										Ni	3,00									
Cu	42,00	0,077	0,063	0,039	0,878	0,050	0,101	0,051	0,017	0,188	Cu	42,00	0,077	0,063	0,039	0,878	0,050	0,101	0,051	0,017	0,188
Zn	46,00	0,043	0,039	0,022	3,10	0,031	0,048	0,017	0,021	0,149	Zn	45,00	0,041	0,037	0,015	1,52	0,031	0,047	0,016	0,021	0,096
Ga	2,00										Ga	2,00									
As	49,00	3,75	2,87	3,59	3,03	1,5	4,9	3,4	0,4	21,9	As	48,00	3,37	2,54	2,45	1,19	1,49	4,67	3,18	0,370	11,33
Rb	44,00	0,055	0,052	0,031	1,66	0,031	0,065	0,035	0,020	0,165	Rb	43,00	0,053	0,046	0,026	1,24	0,031	0,065	0,034	0,020	0,128
Sr	49,00	0,080	0,066	0,048	1,74	0,048	0,090	0,042	0,023	0,260	Sr	48,00	0,077	0,062	0,040	1,27	0,048	0,088	0,040	0,023	0,202
Pb	36,00	0,497	0,291	0,763	4,77	0,155	0,504	0,349	0,043	4,614	Pb	35,00	0,380	0,287	0,296	1,81	0,155	0,499	0,344	0,043	1,49
SD3 FP	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD3 FP	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	0,00										Al	0,00									
Si	46,00	37,09	38,18	18,76	-0,227	20,75	54,38	33,63	1,75	68,71	Si	46,00	37,09	38,18	18,76	-0,227	20,75	54,38	33,63	1,75	68,71
S	50,00	2,19	1,79	1,68	2,07	1,16	2,58	1,42	0,127	8,47	S	47,00	1,85	1,64	0,997	0,482	1,13	2,44	1,31	0,127	4,17
K	48,00	7,71	6,72	4,56	0,935	4,46	9,51	5,05	0,865	20,52	K	46,00	7,18	6,56	3,86	0,598	4,28	9,10	4,82	0,865	17,00
Ca	3,00										Ca	3,00									
Ti	55,00	1,95	1,55	1,57	1,68	0,883	2,54	1,66	0,086	8,26	Ti	53,00	1,76	1,39	1,20	0,761	0,827	2,327	1,500	0,086	4,450
Cr	55,00	0,063	0,059	0,023	0,654	0,045	0,079	0,033	0,019	0,131	Cr	54,00	0,062	0,058	0,021	0,407	0,045	0,078	0,032	0,019	0,107
Mn	24,00	0,093	0,072	0,074	1,00	0,032	0,131	0,099	0,010	0,268	Mn	24,00	0,093	0,072	0,074	1,00	0,032	0,131	0,099	0,010	0,268
Fe	55,00	43,95	42,60	22,25	0,313	27,85	60,10	32,25	6,84	87,71	Fe	55,00	43,95	42,60	22,25	0,313	27,85	60,10	32,25	6,84	87,71
Ni	49,00	0,020	0,019	0,010	0,969	0,012	0,024	0,012	0,006	0,046	Ni	46,00	0,018	0,018	0,008	0,514	0,012	0,024	0,011	0,006	0,037
Cu	55,00	0,164	0,148	0,098	1,56	0,101	0,213	0,112	0,022	0,538	Cu	53,00	0,151	0,145	0,073	0,265	0,099	0,208	0,109	0,022	0,313
Zn	55,00	0,079	0,078	0,034	0,241	0,047	0,104	0,058	0,018	0,154	Zn	55,00	0,079	0,078	0,034	0,241	0,047	0,104	0,058	0,018	0,154
Ga	46,00	0,019	0,018	0,013	1,22	0,010	0,027	0,017	0,000	0,068	Ga	45,00	0,018	0,018	0,010	0,045	0,009	0,026	0,017	0,000	0,039
As	55,00	5,87	4,52	3,75	0,677	2,59	8,23	5,65	0,550	15,28	As	55,00	5,87	4,52	3,75	0,677	2,59	8,23	5,65	0,550	15,28
Rb	55,00	0,077	0,066	0,042	0,886	0,048	0,100	0,052	0,012	0,186	Rb	54,00	0,075	0,066	0,039	0,817	0,047	0,097	0,050	0,012	0,168
Sr	55,00	0,123	0,101	0,080	1,48	0,070	0,161	0,091	0,018	0,386	Sr	53,00	0,113	0,100	0,063	0,891	0,070	0,142	0,072	0,018	0,279
Pb	55,00	0,893	0,592	1,08	2,53	0,212	1,06	0,849	0,051	5,104	Pb	50,00	0,615	0,527	0,515	1,16	0,191	0,866	0,675	0,051	2,27

- SD3: TQ e > 2 mm

Com outliers											Sem outliers										
SD3 TQ	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD3 TQ	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	7,00	11,94	13,40	4,16	-0,703	9,18	15,40	6,23	5,22	15,82	Al	7,00	11,94	13,40	4,16	-0,703	9,18	15,40	6,23	5,22	15,82
Si	11,00	47,09	50,05	18,12	-0,396	33,50	63,08	29,59	14,26	68,71	Si	11,00	47,09	50,05	18,12	-0,396	33,50	63,08	29,59	14,26	68,71
S	17,00	1,73	1,49	1,31	0,586	0,576	2,60	2,03	0,127	4,42	S	17,00	1,73	1,49	1,31	0,586	0,576	2,60	2,03	0,127	4,42
K	11,00	8,70	8,80	4,74	0,298	6,056	11,22	5,16	1,53	17,00	K	10,00	7,87	7,56	4,07	0,131	6,00	9,79	3,79	1,53	14,71
Ca	1,00										Ca	1,00									
Ti	18,00	2,24	1,31	2,18	1,62	0,981	2,85	1,87	0,086	8,26	Ti	16,00	1,63	1,30	1,26	1,03	0,839	2,07	1,24	0,086	4,31
Cr	18,00	0,054	0,047	0,022	0,291	0,036	0,075	0,039	0,019	0,092	Cr	18,00	0,054	0,047	0,022	0,291	0,036	0,075	0,039	0,019	0,092
Mn	11,00	0,069	0,046	0,061	1,26	0,021	0,102	0,081	0,014	0,206	Mn	10,00	0,056	0,042	0,043	0,830	0,020	0,088	0,068	0,014	0,134
Fe	18,00	38,16	32,68	25,45	0,561	20,35	56,27	35,92	3,97	85,91	Fe	18,00	38,16	32,68	25,45	0,561	20,35	56,27	35,92	3,97	85,91
Ni	10,00	0,019	0,018	0,012	1,09	0,009	0,024	0,015	0,006	0,044	Ni	9,00	0,016	0,013	0,008	0,108	0,009	0,024	0,014	0,006	0,025
Cu	17,00	0,133	0,111	0,114	3,04	0,083	0,145	0,062	0,022	0,538	Cu	16,00	0,108	0,104	0,047	0,018	0,081	0,145	0,064	0,022	0,188
Zn	18,00	0,054	0,041	0,035	1,25	0,031	0,065	0,034	0,018	0,137	Zn	18,00	0,054	0,041	0,035	1,25	0,031	0,065	0,034	0,018	0,137
Ga	11,00	0,020	0,017	0,018	2,16	0,008	0,022	0,014	0,004	0,068	Ga	10,00	0,015	0,015	0,009	0,607	0,008	0,018	0,010	0,004	0,031
As	18,00	5,18	3,40	4,41	0,855	1,72	8,50	6,78	0,802	14,18	As	17,00	4,65	2,55	3,91	0,912	1,60	6,38	4,78	0,802	11,83
Rb	17,00	0,065	0,057	0,032	0,598	0,051	0,088	0,036	0,012	0,133	Rb	17,00	0,065	0,057	0,032	0,598	0,051	0,088	0,036	0,012	0,133
Sr	18,00	0,088	0,085	0,053	1,22	0,049	0,103	0,054	0,018	0,234	Sr	18,00	0,088	0,085	0,053	1,22	0,049	0,103	0,054	0,018	0,234
Pb	18,00	0,271	0,169	0,284	2,34	0,097	0,325	0,227	0,048	1,19	Pb	18,00	0,271	0,169	0,284	2,34	0,097	0,325	0,227	0,048	1,192
SD3 (sup2)	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín	Máx	SD3 (sup2)	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín	Máx
Al	13,00	13,71	15,04	3,67	-0,083	10,49	15,63	5,14	8,08	20,20	Al	13,00	13,71	15,04	3,67	-0,083	10,49	15,63	5,14	8,08	20,20
Si	25,00	38,66	40,77	16,61	-0,726	33,80	50,35	16,55	3,30	64,67	Si	25,00	38,66	40,77	16,61	-0,726	33,80	50,35	16,55	3,30	64,67
S	23,00	2,31	1,80	1,58	1,45	1,13	3,05	1,92	0,490	7,15	S	22,00	2,08	1,67	1,21	0,675	1,12	2,91	1,79	0,490	4,89
K	26,00	7,36	7,79	3,05	-0,221	4,79	9,69	4,90	1,52	12,72	K	26,00	7,36	7,79	3,05	-0,221	4,79	9,69	4,90	1,52	12,72
Ca	4,00										Ca	4,00									
Ti	26,00	1,85	1,84	1,10	0,486	0,831	2,49	1,66	0,299	4,45	Ti	25,00	1,74	1,81	0,978	0,209	0,721	2,42	1,70	0,299	3,53
Cr	26,00	0,047	0,043	0,018	-0,017	0,038	0,065	0,027	0,009	0,076	Cr	26,00	0,047	0,043	0,018	-0,017	0,038	0,065	0,027	0,009	0,076
Mn	22,00	0,068	0,048	0,060	1,60	0,030	0,088	0,058	0,010	0,247	Mn	21,00	0,060	0,047	0,045	1,10	0,029	0,079	0,051	0,010	0,175
Fe	26,00	35,93	32,47	21,03	1,04	20,31	45,38	25,07	10,08	87,18	Fe	26,00	35,93	32,47	21,03	1,04	20,31	45,38	25,07	10,08	87,18
Ni	12,00	0,022	0,020	0,006	0,629	0,018	0,024	0,006	0,012	0,034	Ni	12,00	0,022	0,020	0,006	0,629	0,018	0,024	0,006	0,012	0,034
Cu	24,00	0,109	0,102	0,074	0,964	0,052	0,141	0,089	0,025	0,290	Cu	24,00	0,109	0,102	0,074	0,964	0,052	0,141	0,089	0,025	0,290
Zn	26,00	0,067	0,064	0,033	0,593	0,041	0,081	0,040	0,022	0,132	Zn	26,00	0,067	0,064	0,033	0,593	0,041	0,081	0,040	0,022	0,132
Ga	13,00	0,022	0,024	0,010	-0,955	0,018	0,029	0,011	0,002	0,035	Ga	13,00	0,022	0,024	0,010	-0,955	0,018	0,029	0,011	0,002	0,035
As	26,00	5,14	4,75	3,20	1,16	2,89	7,23	4,34	0,923	15,28	As	25,00	4,74	4,59	2,49	0,044	2,87	6,98	4,12	0,923	9,05
Rb	25,00	0,066	0,056	0,043	1,513	0,033	0,075	0,042	0,020	0,186	Rb	23,00	0,057	0,055	0,029	1,03	0,033	0,066	0,034	0,020	0,133
Sr	26,00	0,118	0,087	0,076	0,831	0,063	0,168	0,106	0,029	0,279	Sr	23,00	0,099	0,084	0,056	0,756	0,059	0,131	0,072	0,029	0,214
Pb	22,00	0,425	0,320	0,374	1,40	0,149	0,572	0,423	0,043	1,45	Pb	22,00	0,425	0,320	0,374	1,40	0,149	0,572	0,423	0,043	1,45

- SD3: < 2 mm e > 500 µm; < 500 µm e > 250 µm

Com outliers											Sem outliers										
SD3 (2_500)	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD3 (2_500)	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	15,00	12,66	13,18	4,57	-0,341	9,20	16,94	7,74	3,64	18,44	Al	15,00	12,66	13,18	4,57	-0,341	9,20	16,94	7,74	3,64	18,44
Si	28,00	40,44	40,15	14,84	-0,140	29,08	53,53	24,45	13,77	66,79	Si	28,00	40,44	40,15	14,84	-0,140	29,08	53,53	24,45	13,77	66,79
S	28,00	3,31	2,33	2,29	1,47	1,77	4,37	2,60	0,85	10,47	S	26,00	2,87	2,11	1,63	0,817	1,70	3,83	2,12	0,854	6,41
K	29,00	8,95	7,62	4,84	0,866	5,47	12,10	6,63	2,95	20,52	K	26,00	7,81	6,80	3,58	0,548	5,46	10,23	4,77	2,95	15,88
Ca	4,00										Ca	4,00									
Ti	29,00	1,55	1,31	0,983	1,29	0,812	2,12	1,30	0,427	4,12	Ti	29,00	1,55	1,31	0,983	1,29	0,812	2,12	1,30	0,427	4,12
Cr	29,00	0,062	0,057	0,028	0,742	0,041	0,080	0,039	0,023	0,131	Cr	28,00	0,060	0,055	0,025	0,549	0,040	0,080	0,040	0,023	0,107
Mn	12,00	0,061	0,020	0,075	2,11	0,014	0,082	0,068	0,009	0,268	Mn	11,00	0,043	0,018	0,040	0,908	0,014	0,076	0,062	0,009	0,117
Fe	29,00	32,87	30,08	18,24	0,398	17,05	44,09	27,04	6,20	69,27	Fe	29,00	32,87	30,08	18,24	0,398	17,05	44,09	27,04	6,20	69,27
Ni	16,00	0,020	0,013	0,013	0,993	0,010	0,025	0,016	0,007	0,046	Ni	14,00	0,016	0,012	0,009	1,00	0,010	0,024	0,014	0,007	0,037
Cu	26,00	0,116	0,091	0,078	1,19	0,062	0,152	0,090	0,027	0,313	Cu	25,00	0,108	0,088	0,068	1,15	0,062	0,134	0,072	0,027	0,278
Zn	28,00	0,058	0,046	0,031	1,29	0,038	0,074	0,036	0,021	0,144	Zn	28,00	0,058	0,046	0,031	1,29	0,038	0,074	0,036	0,021	0,144
Ga	9,00	0,017	0,017	0,011	-0,217	0,008	0,026	0,019	0,000	0,030	Ga	9,00	0,017	0,017	0,011	-0,217	0,008	0,026	0,019	0,000	0,030
As	29,00	4,44	3,78	3,06	0,873	2,17	6,44	4,27	0,370	11,71	As	29,00	4,44	3,78	3,06	0,873	2,17	6,44	4,27	0,370	11,71
Rb	28,00	0,079	0,070	0,041	0,866	0,047	0,104	0,058	0,023	0,167	Rb	24,00	0,066	0,061	0,028	0,700	0,046	0,076	0,030	0,023	0,128
Sr	29,00	0,089	0,070	0,071	3,03	0,050	0,092	0,042	0,023	0,386	Sr	28,00	0,079	0,068	0,042	1,67	0,049	0,090	0,041	0,023	0,202
Pb	22,00	0,610	0,360	0,680	2,67	0,210	0,863	0,653	0,066	3,13	Pb	21,00	0,490	0,330	0,391	1,06	0,202	0,854	0,652	0,066	1,49
SD3 (500_250)	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD3 (500_250)	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	9,00	9,35	9,31	3,98	0,108	6,67	12,60	5,93	3,21	15,05	Al	9,00	9,35	9,31	3,98	0,108	6,67	12,60	5,93	3,21	15,05
Si	19,00	30,84	28,99	18,04	0,169	14,89	43,83	28,94	1,75	61,53	Si	19,00	30,84	28,99	18,04	0,169	14,89	43,83	28,94	1,75	61,53
S	19,00	4,15	3,09	3,54	1,49	1,80	4,92	3,12	0,738	13,56	S	15,00	2,58	2,39	1,42	0,995	1,32	3,54	2,22	0,738	6,18
K	19,00	6,35	6,56	3,65	0,160	3,46	8,53	5,06	0,865	12,71	K	19,00	6,35	6,56	3,65	0,160	3,46	8,53	5,06	0,865	12,71
Ca	2,00										Ca	2,00									
Ti	19,00	2,19	1,41	3,22	3,37	0,442	2,34	1,90	0,198	14,44	Ti	17,00	1,34	1,22	1,07	0,990	0,402	1,60	1,20	0,198	3,71
Cr	18,00	0,041	0,039	0,018	1,303	0,033	0,049	0,016	0,017	0,092	Cr	18,00	0,041	0,039	0,018	1,30	0,033	0,049	0,016	0,017	0,092
Mn	2,00										Mn	2,00									
Fe	19,00	45,15	43,61	21,72	0,080	33,72	57,27	23,55	8,04	87,71	Fe	19,00	45,15	43,61	21,72	0,080	33,72	57,27	23,55	8,04	87,71
Ni	7,00	0,015	0,014	0,003	1,59	0,013	0,015	0,002	0,011	0,021	Ni	7,00	0,015	0,014	0,003	1,59	0,013	0,015	0,002	0,011	0,021
Cu	18,00	0,145	0,116	0,108	1,76	0,072	0,183	0,111	0,017	0,477	Cu	17,00	0,125	0,108	0,072	0,410	0,064	0,167	0,103	0,017	0,261
Zn	17,00	0,061	0,052	0,031	0,791	0,037	0,078	0,041	0,028	0,124	Zn	17,00	0,061	0,052	0,031	0,791	0,037	0,078	0,041	0,028	0,124
Ga	8,00	0,017	0,015	0,011	0,456	0,009	0,024	0,015	0,004	0,035	Ga	8,00	0,017	0,015	0,011	0,456	0,009	0,024	0,015	0,004	0,035
As	19,00	5,70	3,87	5,47	1,68	1,97	7,51	5,54	0,556	21,89	As	18,00	4,80	3,53	3,92	0,999	1,86	7,44	5,59	0,556	13,78
Rb	18,00	0,059	0,051	0,039	1,33	0,029	0,079	0,050	0,014	0,165	Rb	17,00	0,053	0,049	0,030	0,748	0,028	0,079	0,050	0,014	0,117
Sr	19,00	0,103	0,091	0,079	2,40	0,048	0,130	0,082	0,032	0,376	Sr	18,00	0,088	0,082	0,045	0,365	0,047	0,119	0,073	0,032	0,158
Pb	17,00	0,857	0,606	0,672	1,49	0,423	0,783	0,360	0,212	2,42	Pb	15,00	0,659	0,602	0,395	1,490	0,413	0,726	0,313	0,212	1,57

- SD3

Com outliers											Sem outliers										
SD3 (inf250)	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.	SD3 (inf250)	n	Média	Mediana	Desvio padrão	Assimetria	1ºQ	3ºQ	IQR	Mín.	Máx.
Al	5,00	13,15	14,24	3,04	-1,44	12,42	15,37	2,95	8,19	15,51	Al	5,00	13,15	14,24	3,04	-1,44	12,42	15,37	2,95	8,19	15,51
Si	12,00	43,16	44,70	12,15	-0,179	34,46	50,15	15,69	20,09	63,39	Si	12,00	43,16	44,70	12,15	-0,179	34,46	50,15	15,69	20,09	63,39
S	12,00	2,98	2,46	1,56	1,32	1,89	3,84	1,95	1,23	6,75	S	12,00	2,98	2,46	1,56	1,32	1,89	3,84	1,95	1,23	6,75
K	12,00	6,44	6,54	1,69	-0,543	5,37	7,53	2,16	2,97	9,09	K	12,00	6,44	6,54	1,69	-0,543	5,37	7,53	2,16	2,97	9,09
Ca	3,00										Ca	3,00									
Ti	12,00	1,01	0,987	0,446	0,086	0,656	1,30	0,642	0,221	1,86	Ti	12,00	1,01	0,987	0,446	0,086	0,656	1,30	0,642	0,221	1,86
Cr	12,00	0,046	0,045	0,021	1,46	0,033	0,052	0,019	0,020	0,100	Cr	12,00	0,046	0,045	0,021	1,46	0,033	0,052	0,019	0,020	0,100
Mn	5,00	0,046	0,028	0,047	2,09	0,021	0,037	0,016	0,016	0,130	Mn	5,00	0,046	0,028	0,047	2,091	0,021	0,037	0,016	0,016	0,130
Fe	12,00	34,72	33,40	12,89	0,536	27,76	43,60	15,84	17,07	61,86	Fe	12,00	34,72	33,40	12,89	0,536	27,76	43,60	15,84	17,07	61,86
Ni	7,00	0,022	0,021	0,009	-0,049	0,018	0,028	0,010	0,008	0,034	Ni	7,00	0,022	0,021	0,009	-0,049	0,018	0,028	0,010	0,008	0,034
Cu	12,00	0,143	0,145	0,075	0,229	0,079	0,206	0,127	0,049	0,269	Cu	12,00	0,143	0,145	0,075	0,229	0,079	0,206	0,127	0,049	0,269
Zn	12,00	0,077	0,072	0,043	0,768	0,042	0,092	0,049	0,029	0,154	Zn	10,00	0,062	0,068	0,028	0,425	0,039	0,077	0,038	0,029	0,115
Ga	7,00	0,021	0,019	0,010	0,966	0,015	0,025	0,009	0,009	0,039	Ga	7,00	0,021	0,019	0,010	0,966	0,015	0,025	0,009	0,009	0,039
As	12,00	3,56	2,53	2,41	1,29	1,99	4,92	2,93	0,848	9,27	As	12,00	3,56	2,53	2,41	1,29	1,99	4,92	2,93	0,848	9,27
Rb	11,00	0,054	0,054	0,019	0,092	0,038	0,069	0,030	0,030	0,086	Rb	11,00	0,054	0,054	0,019	0,092	0,038	0,069	0,030	0,030	0,086
Sr	12,00	0,126	0,130	0,057	1,335	0,079	0,142	0,062	0,066	0,268	Sr	11,00	0,113	0,118	0,038	0,057	0,078	0,141	0,063	0,066	0,176
Pb	12,00	2,07	1,22	1,84	0,972	0,737	3,13	2,39	0,498	5,10	Pb	8,00	0,922	0,837	0,472	1,01	0,520	1,06	0,537	0,498	1,73

- SD1: resultados do teste de normalidade Shapiro-Wilk

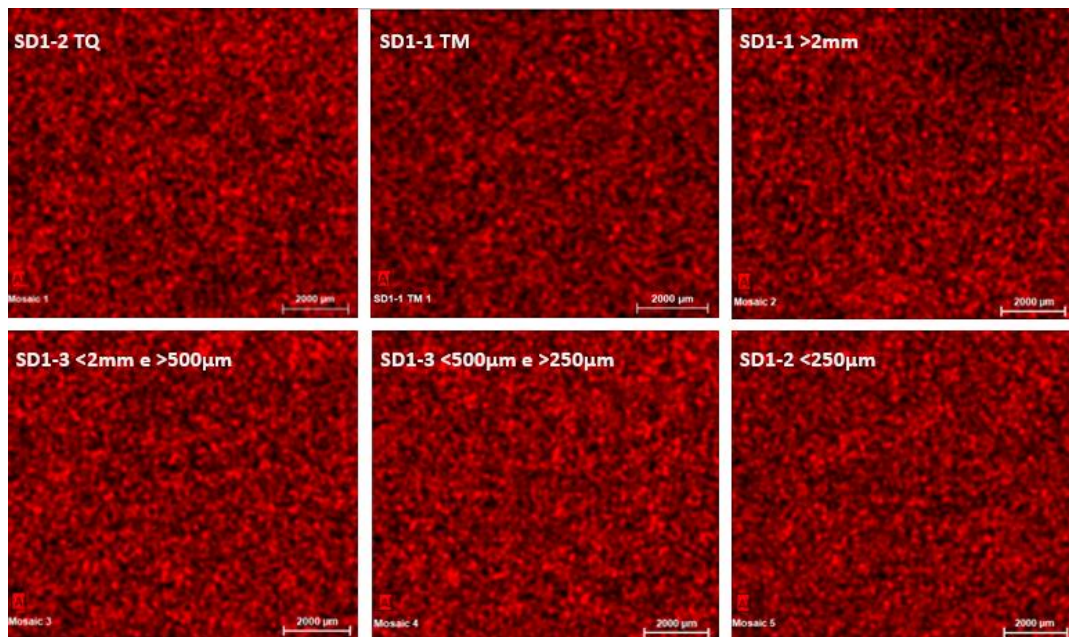
Com outliers	Amostra	Moagem e tal qual	Filtro	Elementos (%)														
				Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
				Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)
	SD1	TQ	FL	0,455	0,154	0,287	0,0000456	0,010	0,0000016	0,0007	NA	0,006	0,156	NA	0,00000178	0,309	0,042	NA
	SD1	TQ	FP	0,081	0,397	0,867	0,0000080	0,798	0,0001737	0,0001978	0,466	0,003	0,001	0,145	0,070	0,050	0,312	0,087
	SD1	TM	FL	0,123	0,997	0,098	0,121	0,048	0,590	0,222	NA	0,624	0,415	NA	0,002	0,469	0,576	NA
	SD1	TM	FP	0,164	0,538	0,767	0,003	0,007	0,999	0,684	0,098	0,995	0,310	0,492	0,795	0,690	0,851	0,716
	Amostra	Granulometria	Filtro	Elementos (%)														
				Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
				Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)
SD1	<250	FL	0,237	0,020	0,025	0,228	0,006	0,604	0,080	NA	0,999	0,006	NA	0,0000023	0,143	0,113	NA	
SD1	<250	FP	0,051	0,001	0,503	0,000345	0,000136	0,809	0,0000993	0,137	0,669	0,040	0,582	0,007	0,489	0,017	0,153	
SD1	250-500	FL	0,140	0,604	0,393	0,053	0,143	0,340	0,482	NA	0,487	0,993	NA	0,092	0,344	0,862	NA	
SD1	250-500	FP	0,174	0,945	0,212	0,052	0,272	0,00455	0,243	0,236	0,165	0,866	0,924	0,303	0,598	0,0000283	0,989	
SD1	500-2	FL	0,975	0,287	0,468	0,0000000419	0,012	0,000000211	0,002	NA	0,005	0,00000032	NA	0,024	0,000146	0,941	NA	
SD1	500-2	FP	0,004	0,200	0,166	0,000000486	0,245	0,005	0,610	0,00000401	0,002	0,000742	0,044	0,024	0,965	0,00000184	0,072	
SD1	>2	FL	0,075	0,288	0,005	NA	0,188	0,025	0,145	NA	0,508	0,553	NA	0,514	0,693	0,115	NA	
SD1	>2	FP	0,039	0,100	0,003	0,010	0,171	0,021	0,039	0,680	0,599	0,103	0,759	0,641	0,124	0,398	0,027	
Sem outliers	Amostra	Moagem e tal qual	Filtro	Elementos (%)														
				Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
				Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)
	SD1	TQ	FL	0,455	0,154	0,287	0,832	0,010	0,025	0,001	NA	0,033	0,156	NA	0,002	0,309	0,042	NA
	SD1	TQ	FP	0,123	0,876	0,680	0,239	0,798	0,006	0,750	0,466	0,564	0,383	0,145	0,282	0,238	0,691	0,630
	SD1	TM	FL	0,123	0,997	0,204	0,121	0,048	0,590	0,222	NA	0,624	0,415	NA	0,002	0,469	0,576	NA
	SD1	TM	FP	0,256	0,538	0,767	0,928	0,497	0,965	0,684	0,098	0,995	0,310	0,492	0,795	0,690	0,971	0,349
	Amostra	Granulometria	Filtro	Elemento (%)														
				Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
				Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)
	SD1	<250	FL	0,237	0,020	0,149	0,228	0,006	0,604	0,080	NA	0,999	0,019	NA	0,689	0,143	0,540	NA
	SD1	<250	FP	0,039	0,001	0,503	0,777	0,135	0,809	0,109	0,137	0,669	0,040	0,582	0,387	0,489	0,017	0,153
	SD1	250-500	FL	0,140	0,604	0,971	0,053	0,143	0,340	0,482	NA	0,487	0,993	NA	0,009	0,344	0,862	NA
	SD1	250-500	FP	0,004	0,945	0,439	0,481	0,272	0,005	0,243	0,236	0,165	0,866	0,924	0,303	0,598	0,316	0,989
	SD1	500-2	FL	0,975	0,293	0,474	0,007	0,128	0,002	0,186	NA	0,046	0,099	NA	0,019	0,160	0,883	NA
	SD1	500-2	FP	0,174	0,200	0,492	0,937	0,245	0,027	0,610	0,878	0,244	0,158	0,244	0,024	0,554	0,434	0,106
	SD1	>2	FL	0,184	0,377	0,669	0,009	0,326	0,161	0,577	NA	0,508	0,920	NA	0,514	0,693	0,115	NA
	SD1	>2	FP	0,576	0,100	0,030	0,010	0,502	0,614	0,904	0,680	0,599	0,200	0,759	0,641	0,461	0,398	0,014

- SD3: resultados do teste de normalidade Shapiro-Wilk

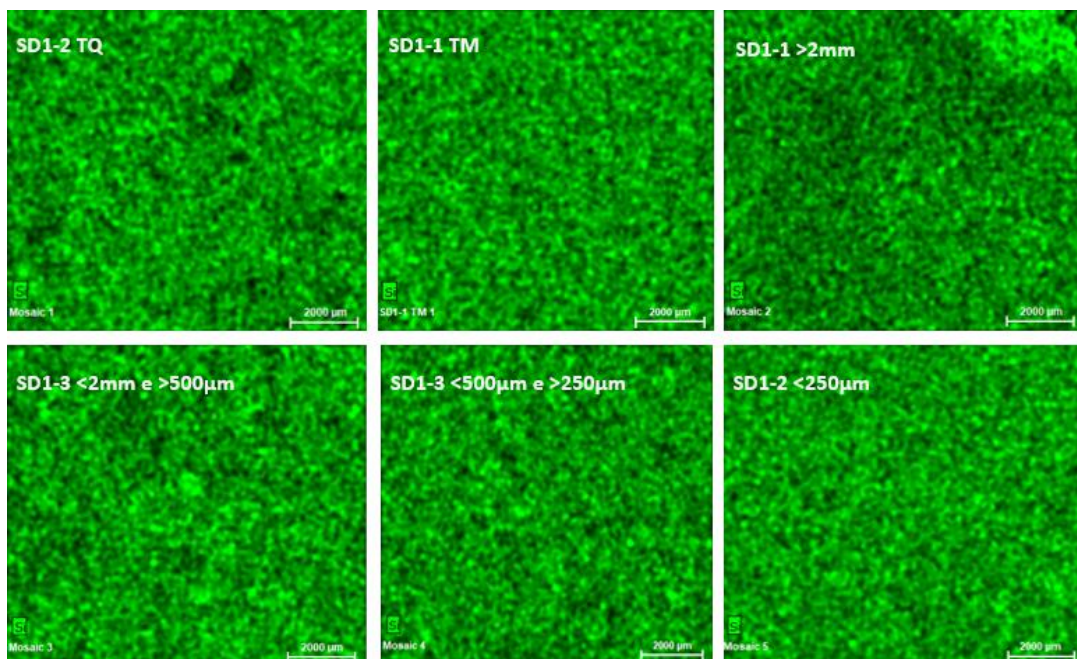
	Amostra	Tal Qual	Filtro	Elementos (%)																
				Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
				Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)
Com outliers	SD3	TQ	FL	0,245	0,931	0,454	0,817	NA	0,744	0,6789	0,5348	0,996	NA	0,841	0,663	NA	0,380	0,483	0,300	0,176
		TQ	FP	NA	0,446	0,205	0,593	NA	0,182	0,3711	0,6698	0,143	0,118	0,001	0,138	0,003	0,017	0,919	0,377	0,00013
	Amostra	Granulometria	Filtro	Elemento (%)																
				Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y
				Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)
	SD3	<250	FL	NA	0,911	0,461	0,478	NA	0,573	0,605	NA	0,052	NA	0,292	0,003	NA	0,215	0,021	0,016	0,001
		<250	FP	0,180	0,849	0,099	0,949	NA	0,619	0,1025	0,1174	0,752	0,568	0,6811	0,050	0,513	0,661	0,996	0,073	0,069
		250-500	FL	0,758	0,664	0,050	0,993	NA	0,00026	0,235	NA	0,494	NA	0,595	0,00016	NA	0,004	0,024	0,115	0,4168
		250-500	FP	NA	0,513	0,003	0,490	NA	0,068	0,56460	NA	0,894	0,138	0,073	0,859	0,608	0,164	0,564	0,001	0,015
		500-2	FL	0,181	0,374	0,071	0,632	0,337	0,041	0,290	0,003	0,553	NA	0,263	0,348	NA	0,319	0,251	0,00005	0,06825
		500-2	FP	NA	0,186	0,005	0,061	NA	0,037	0,018	0,749	0,273	0,333	0,265	0,235	0,559	0,255	0,044	0,0001	0,003
		>2	FL	0,594	0,214	0,741	0,167	0,496	0,483	0,759	0,177	0,204	NA	0,043	0,524	NA	0,227	0,227	0,011	0,7227
		>2	FP	NA	0,345	0,457	0,759	NA	0,838	0,061	0,465	0,456	0,473	0,842	0,467	0,283	0,096	0,096	0,495	0,324
Sem outliers	Amostra	Tal Qual	Filtro	Elementos (%)																
				Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
				Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)
	SD3	TQ	FL	0,245	0,931	0,454	0,817	NA	0,744	0,679	0,5348	0,996	NA	0,841	0,663	NA	0,380	0,483	0,300	0,1758
		TQ	FP	NA	0,446	0,205	0,593	NA	0,182	0,371	0,6698	0,143	0,118	0,001	0,138	0,003	0,017	0,919	0,377	0,00013
	Amostra	Granulometria	Filtro	Elemento (%)																
				Al	Si	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Pb
				Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)	Norm. (p-value teste SW)
	SD3	<250	FL	0,180	0,911	0,741	0,478	NA	0,573	0,759	NA	0,052	NA	0,292	0,430	NA	0,215	0,02143	0,016	0,006
		<250	FP	NA	0,849	0,457	0,949	NA	0,619	0,061	0,1174	0,752	0,568	0,681	0,050	0,513	0,661	0,996	0,073	0,472
		250-500	FL	0,758	0,666	0,067	0,993	NA	0,243	0,290	NA	0,494	NA	0,780	0,855	NA	0,054	0,024	0,237	0,417
		250-500	FP	NA	0,513	0,094	0,490	NA	0,068	0,018	NA	0,894	0,138	0,749	0,859	0,608	0,164	0,564	0,379	0,015
		500-2	FL	0,181	0,374	0,283	0,547	0,337	0,041	0,235	0,003	0,553	NA	0,263	0,348	NA	0,319	0,251100	0,024	0,447
		500-2	FP	NA	0,186	0,111	0,345	NA	0,037	0,174	0,749	0,273	0,090	0,265	0,235	0,559	0,255	0,044	0,020	0,083
		>2	FL	0,584	0,214	0,461	0,167	0,496	0,483	0,605	0,177	0,204	NA	0,043	0,680	NA	0,227	0,4284	0,328	0,723
		>2	FP	NA	0,345	0,099	0,759	NA	0,838	0,103	0,465	0,456	0,473	0,842	0,467	0,283	0,119	0,04981	0,494	0,324

Anexo VI – Imagens dos Mapeamentos

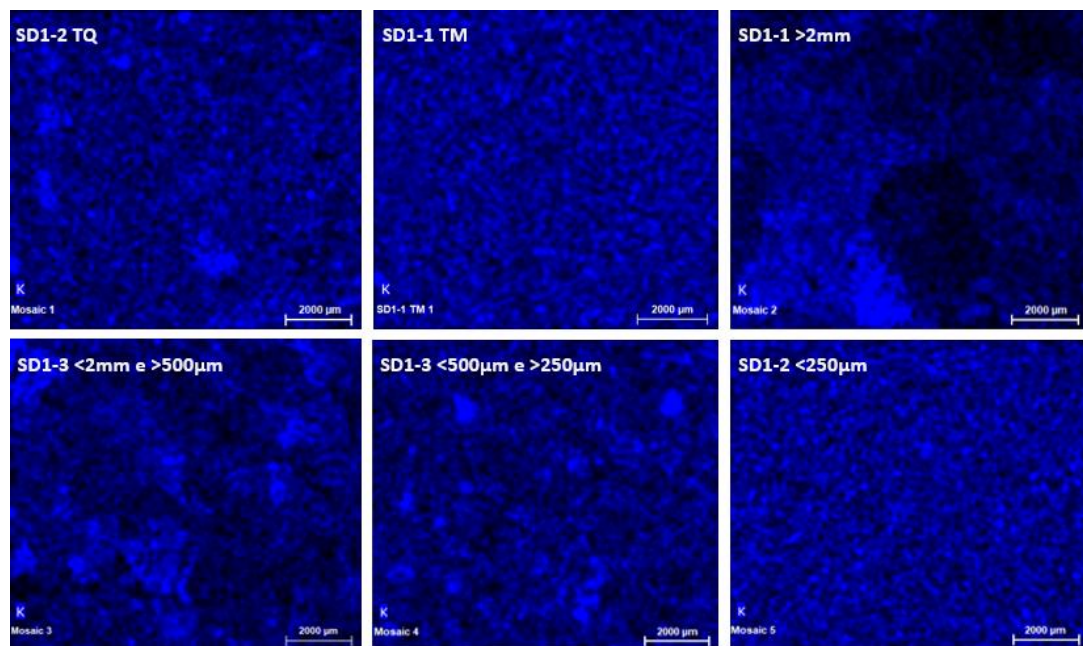
- Al



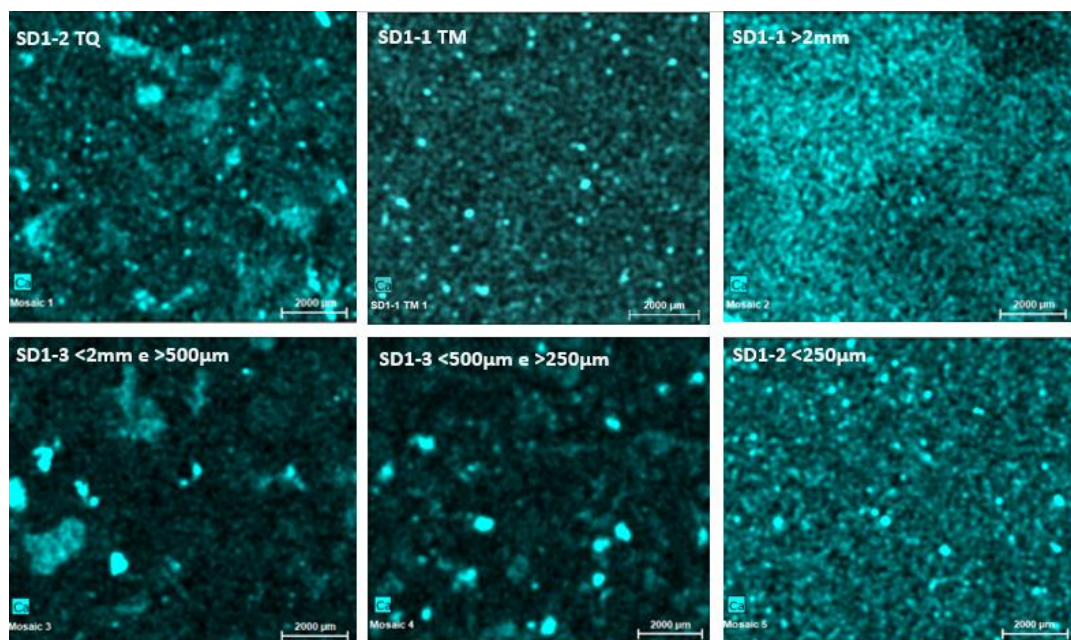
- Si



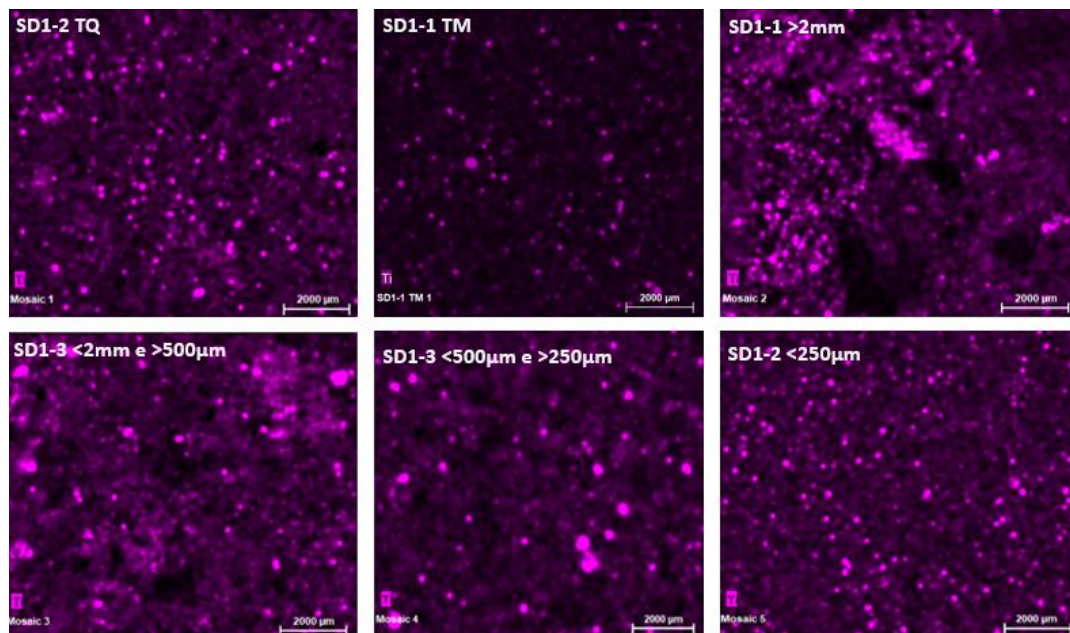
- K



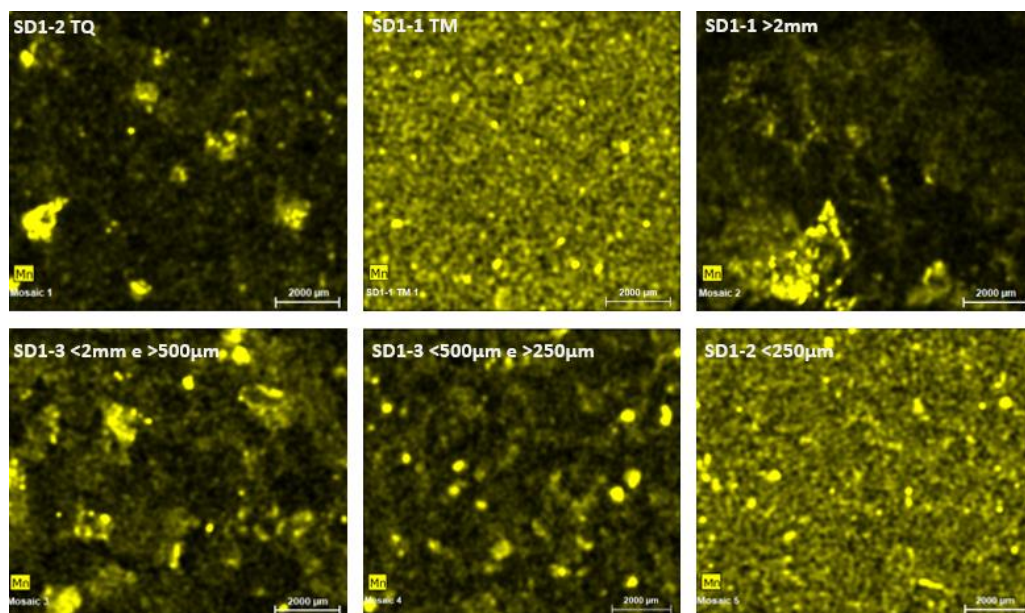
- Ca



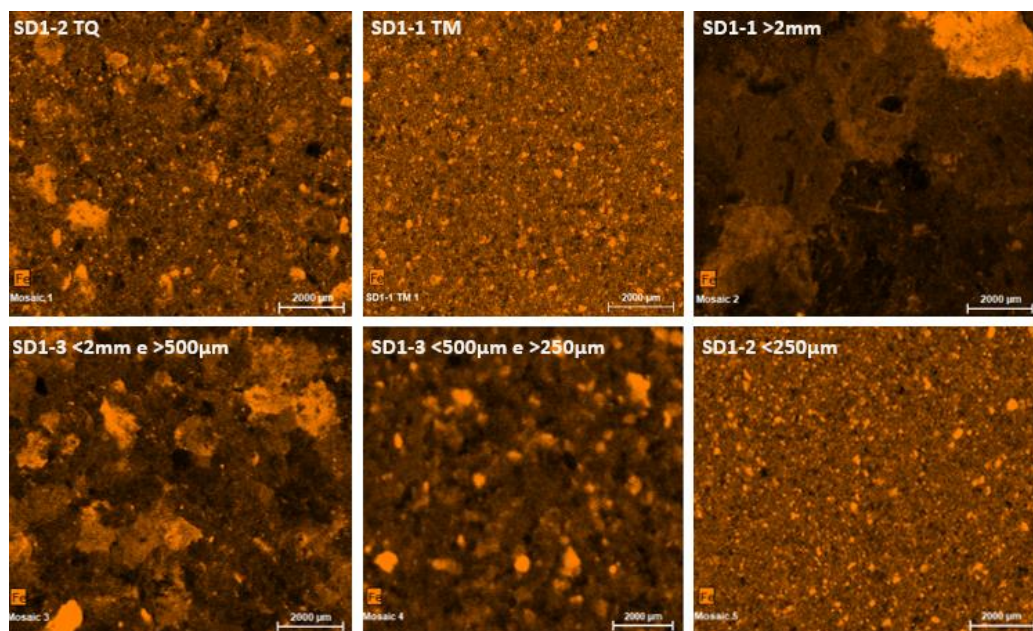
- Ti



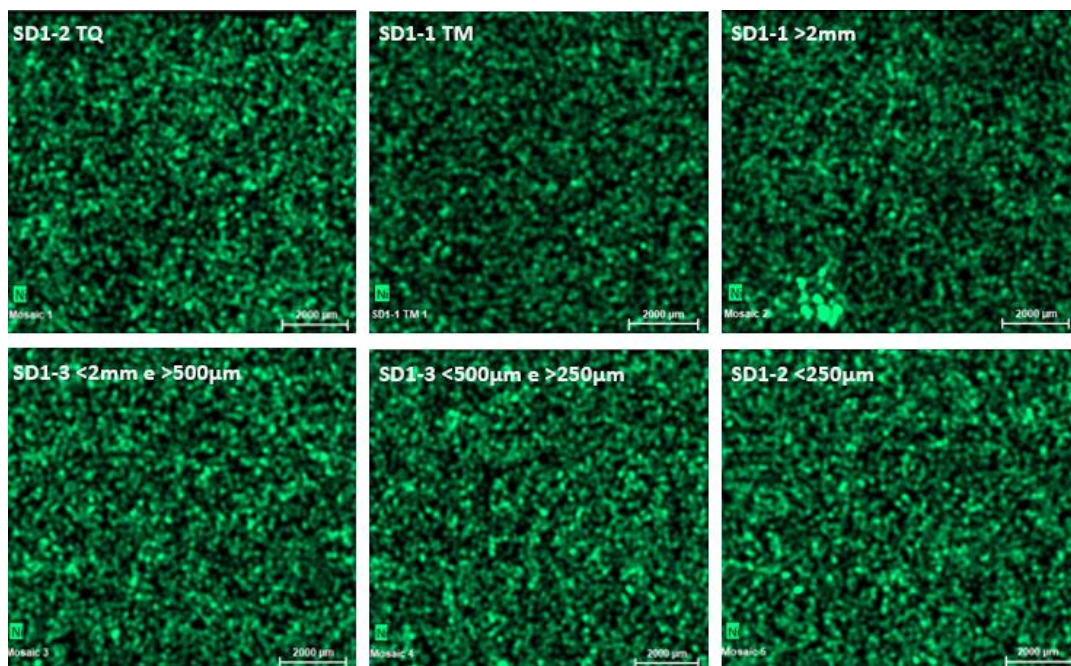
- Mn



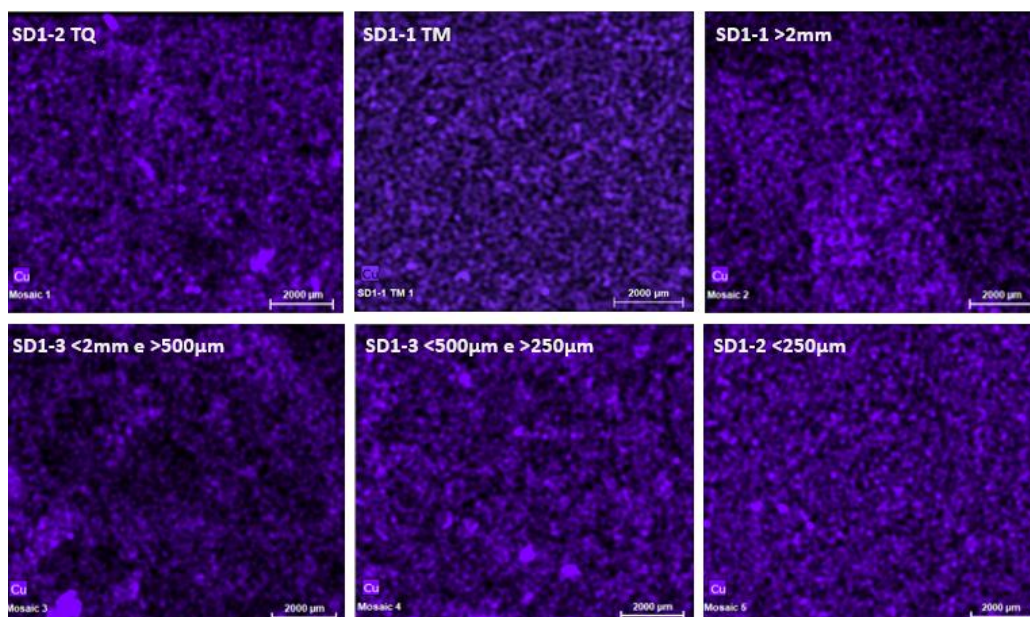
- Fe



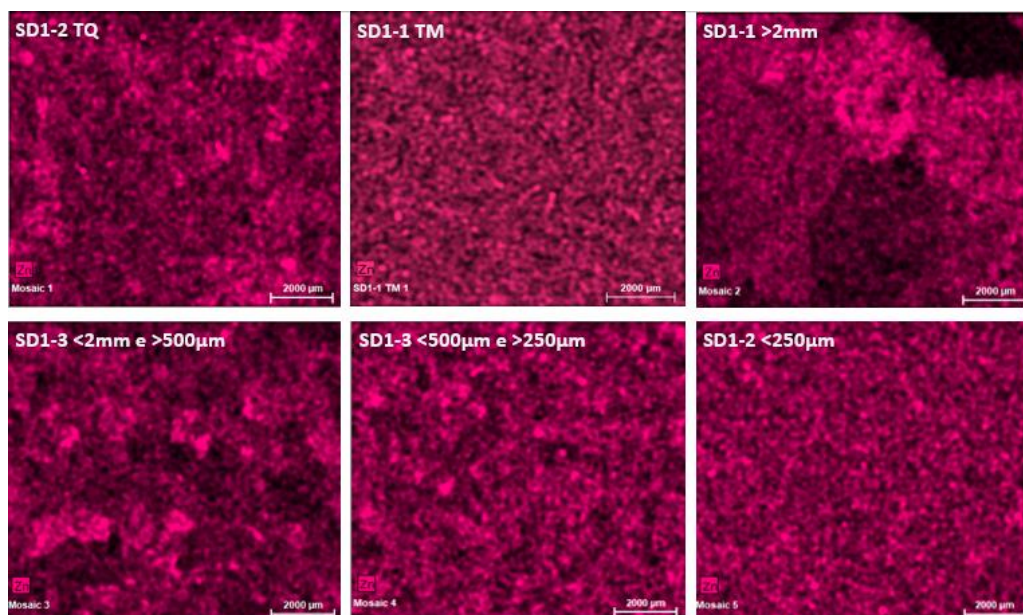
- Ni



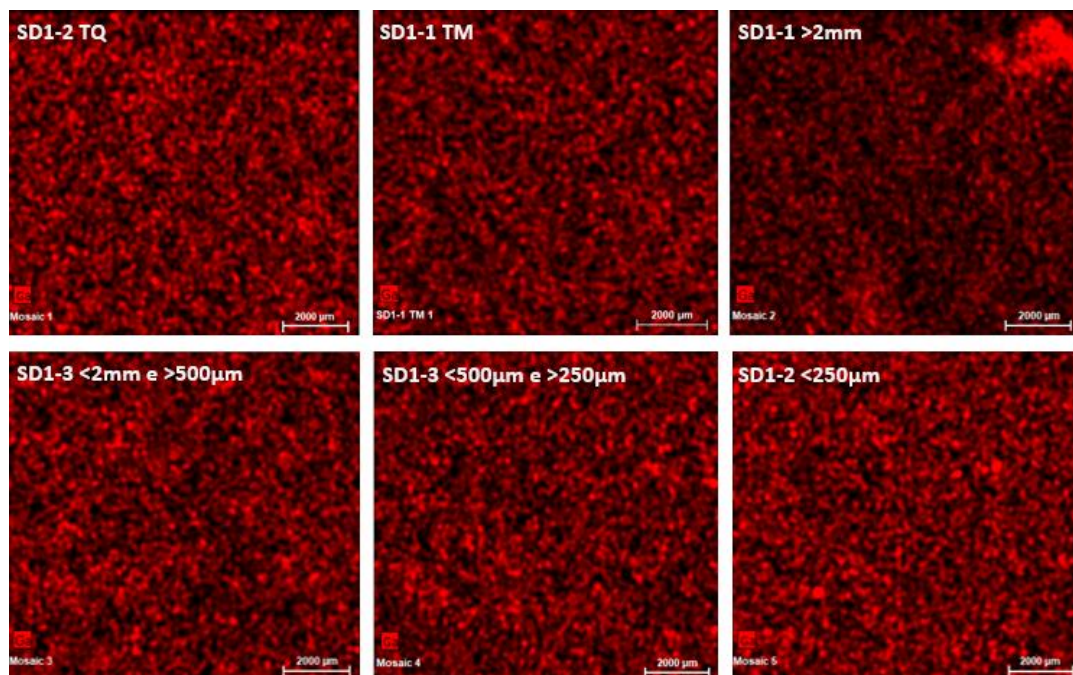
- Cu



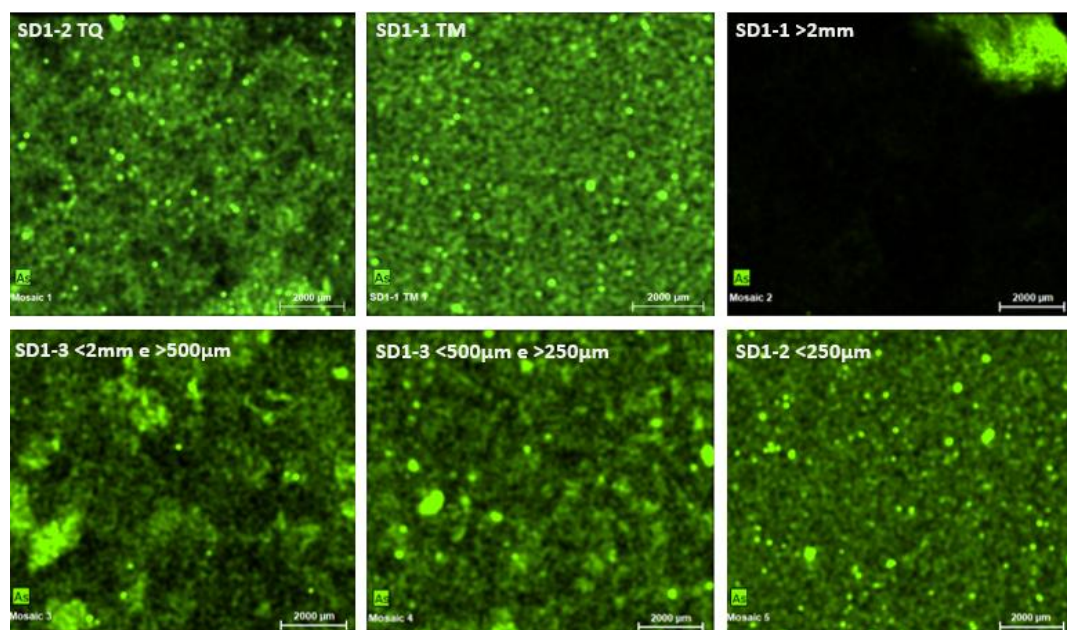
- Zn



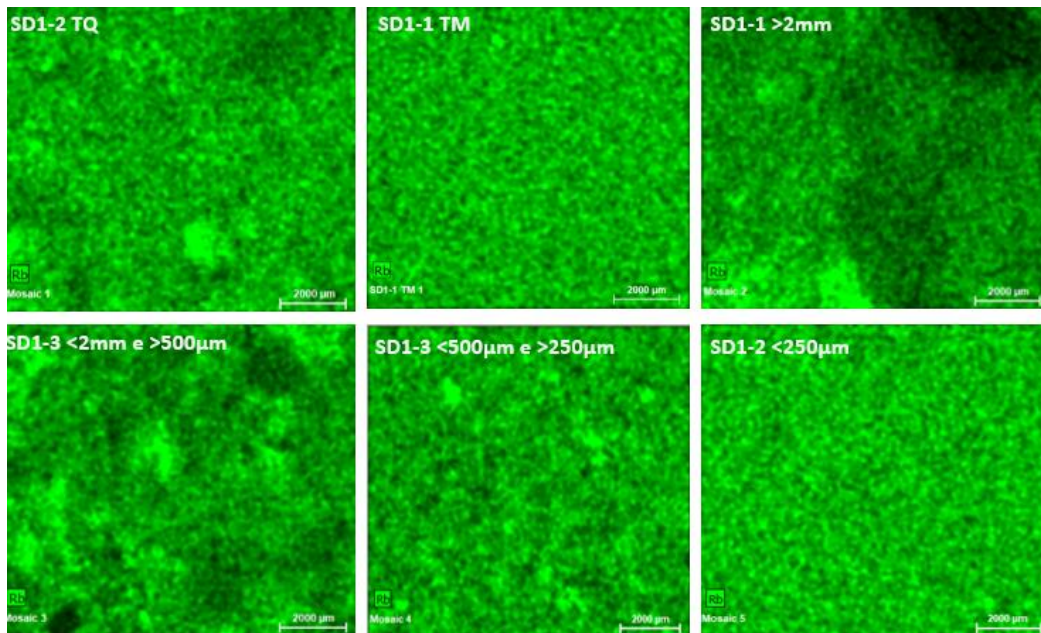
- Ga



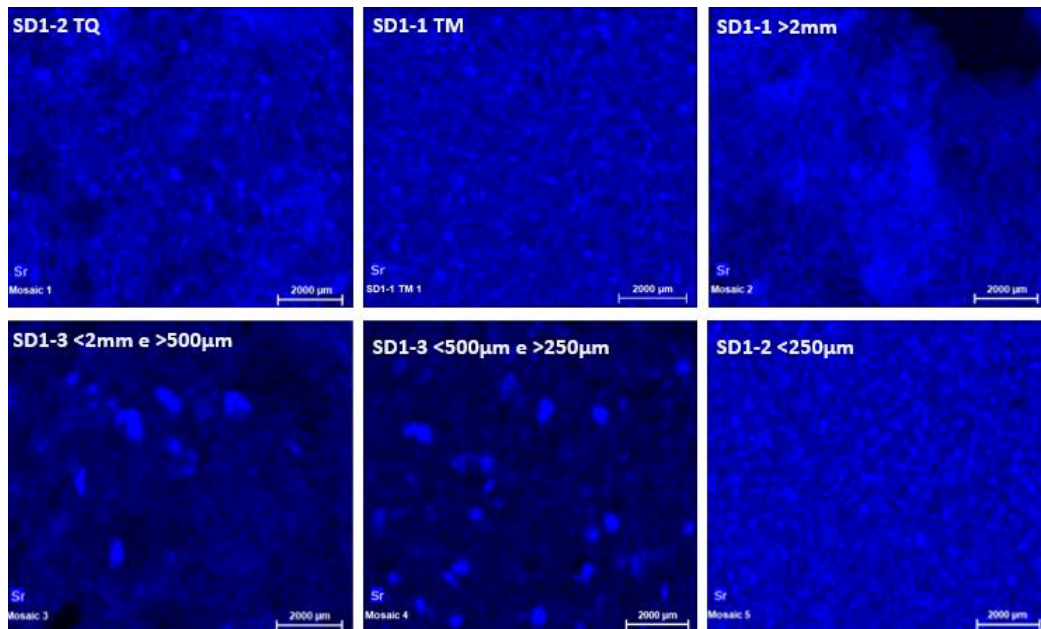
- As



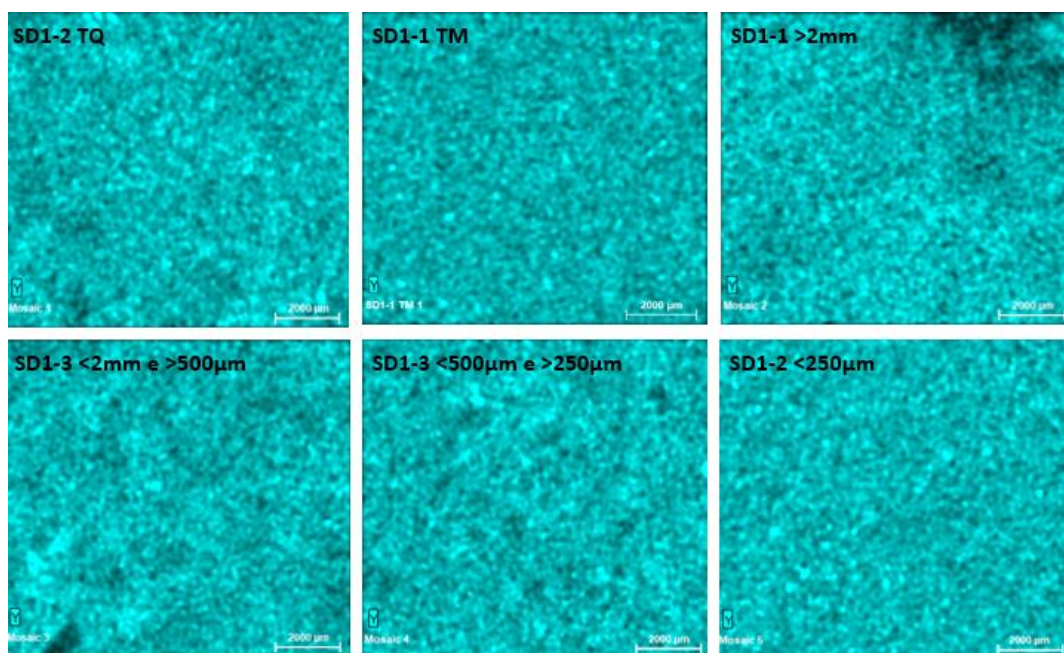
- Rb



- Sr

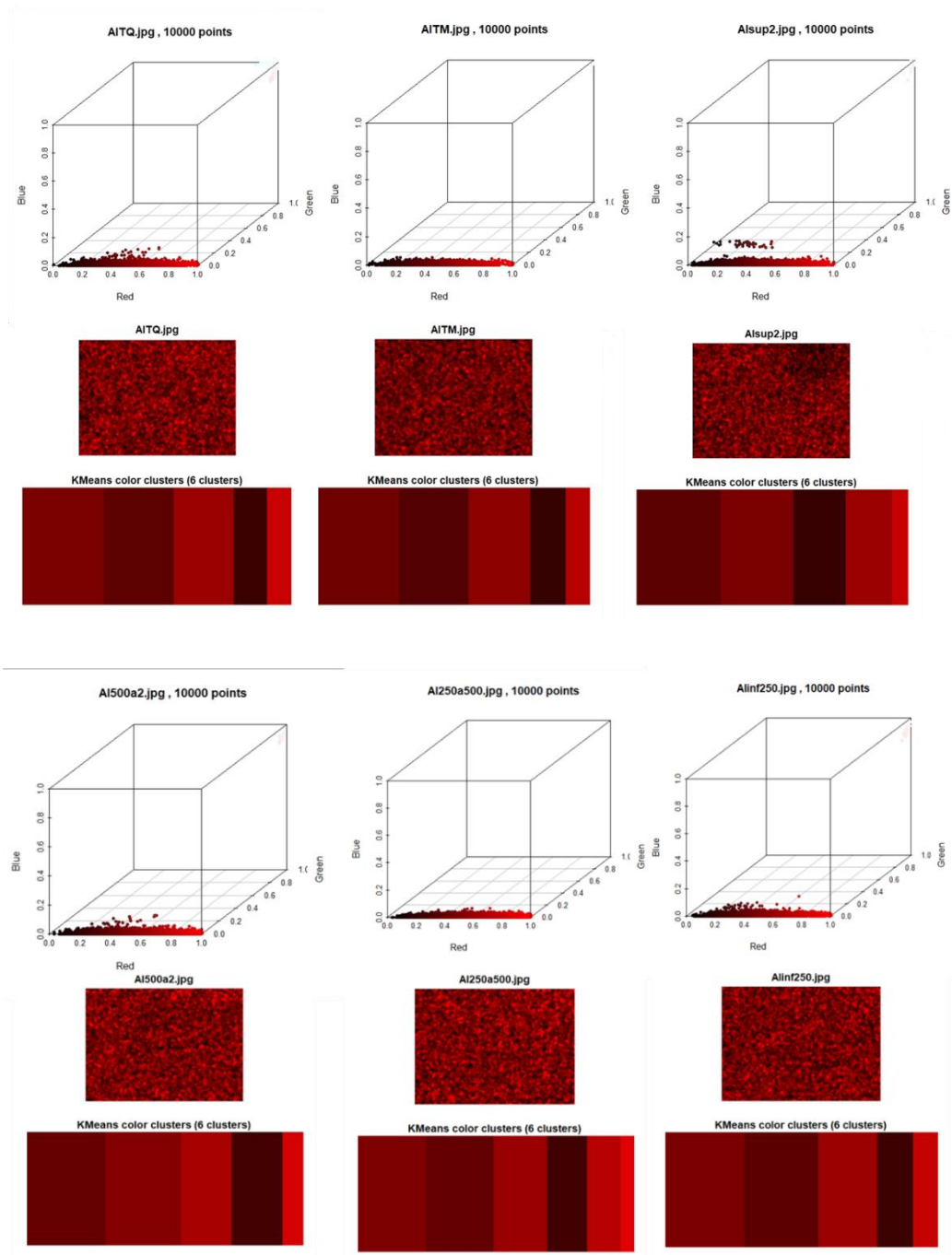


- Y

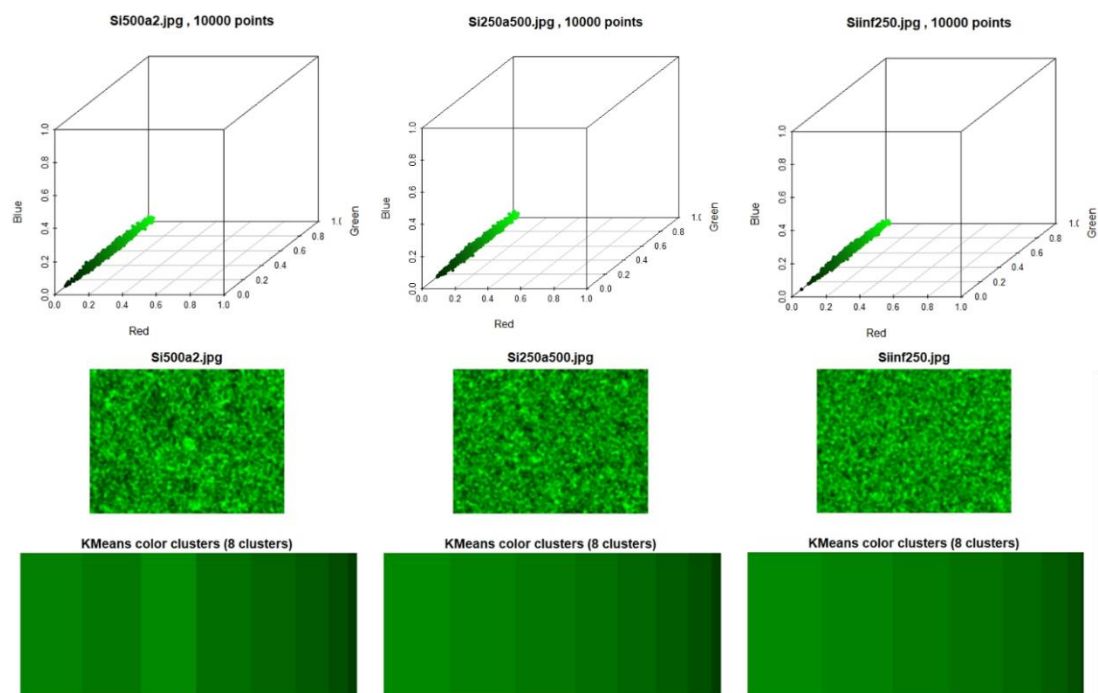
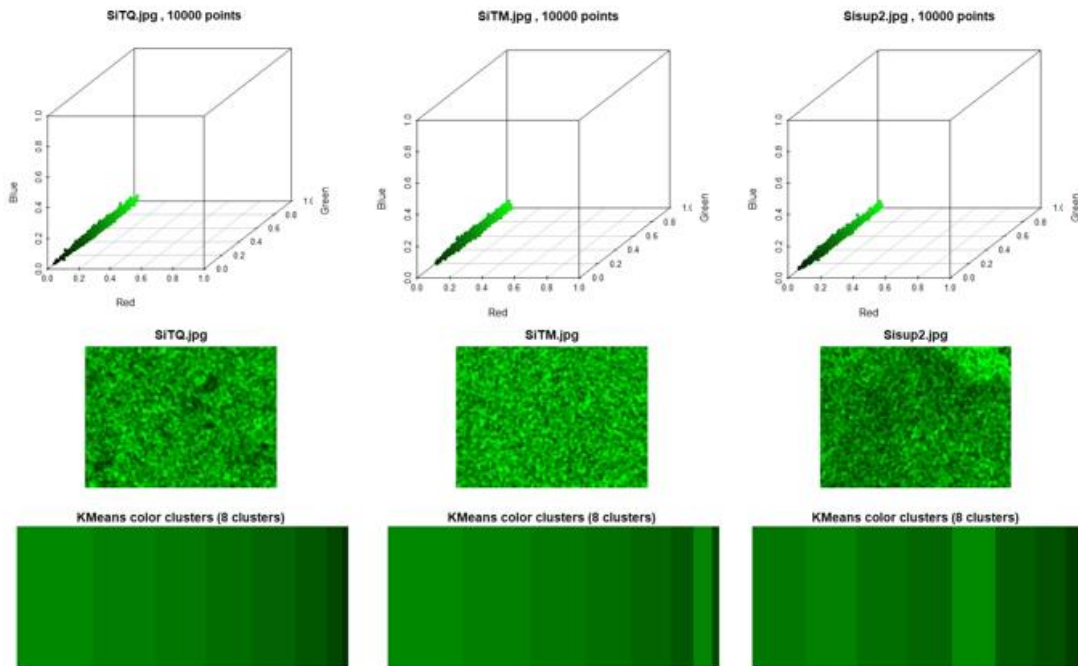


Anexo VII – Projecções RGB e *K-means*

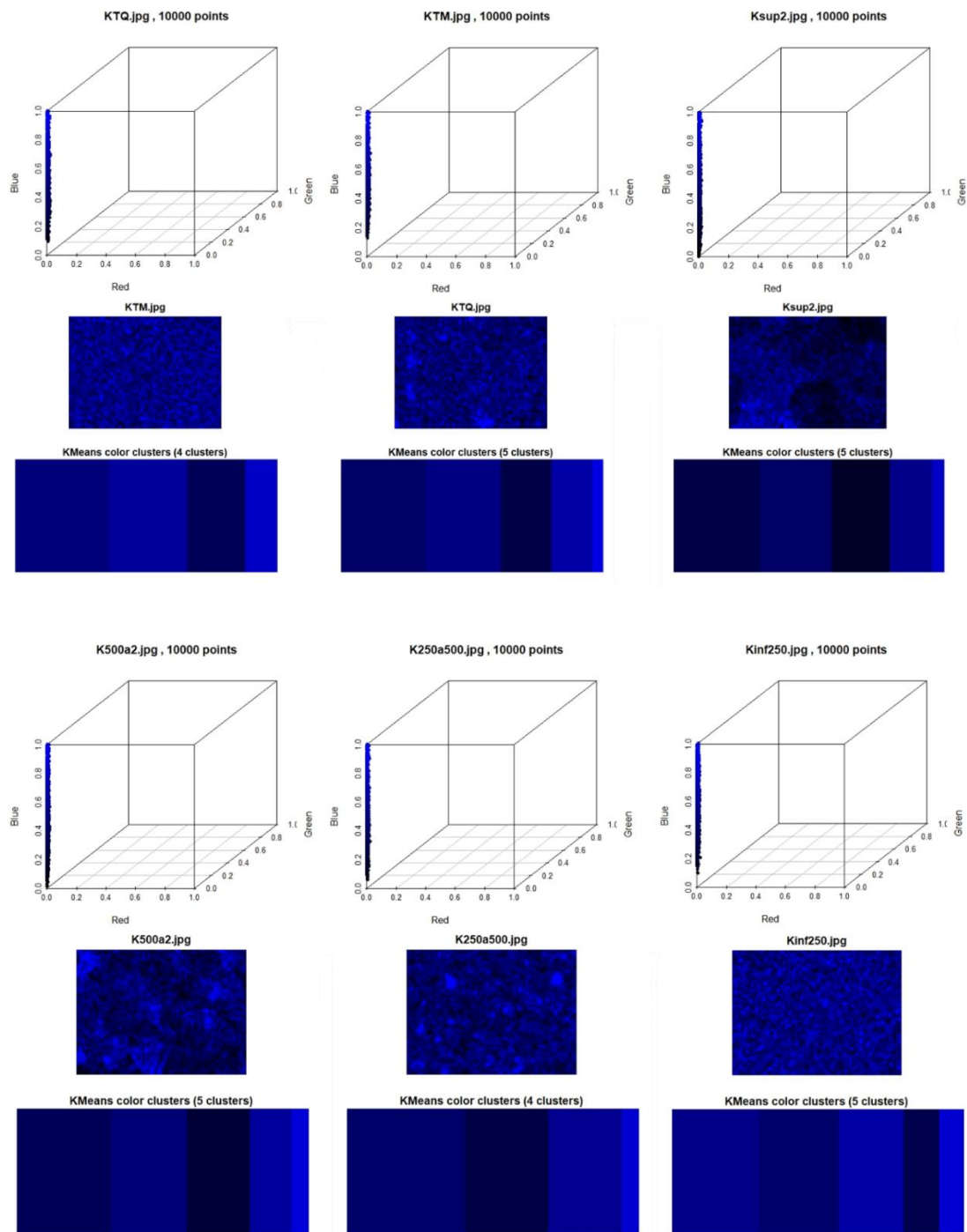
- Alumínio (Al)



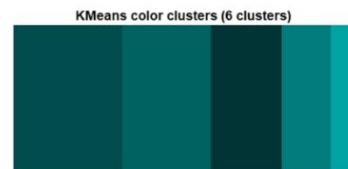
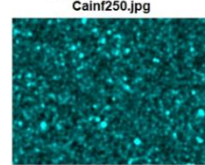
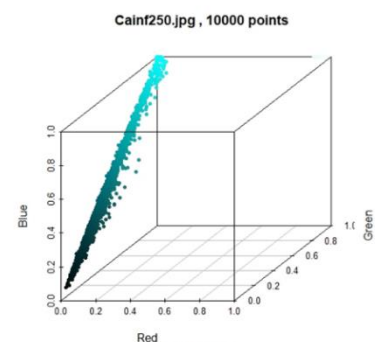
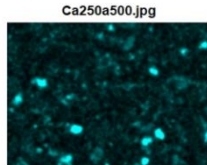
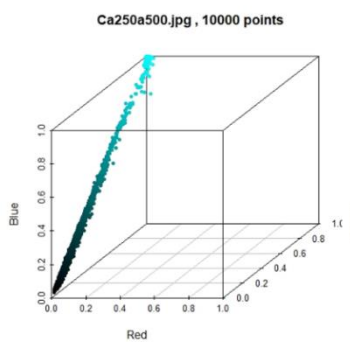
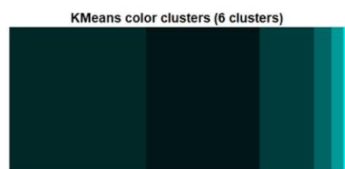
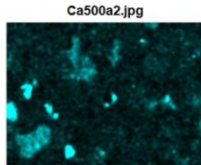
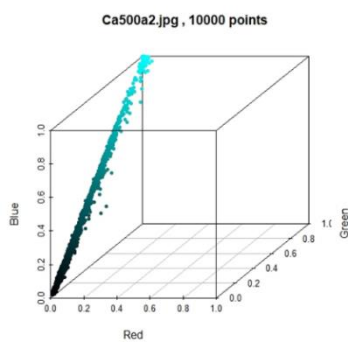
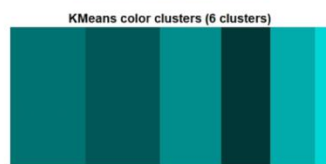
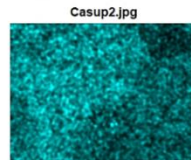
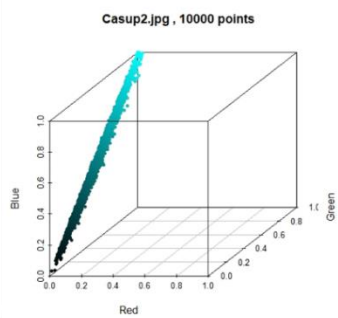
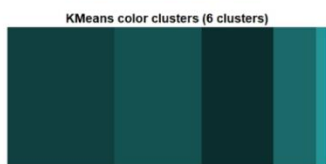
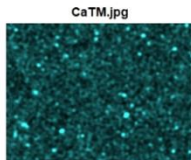
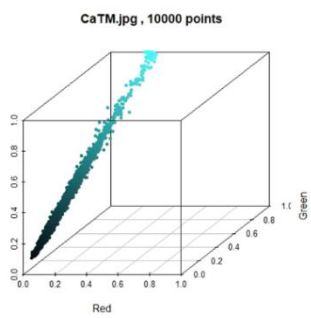
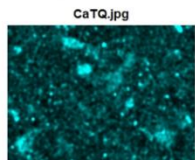
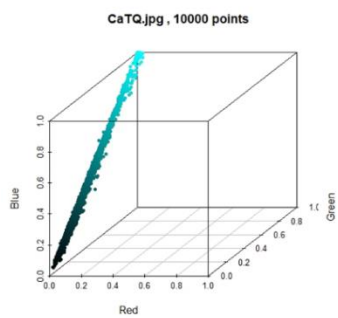
- Silício (Si)



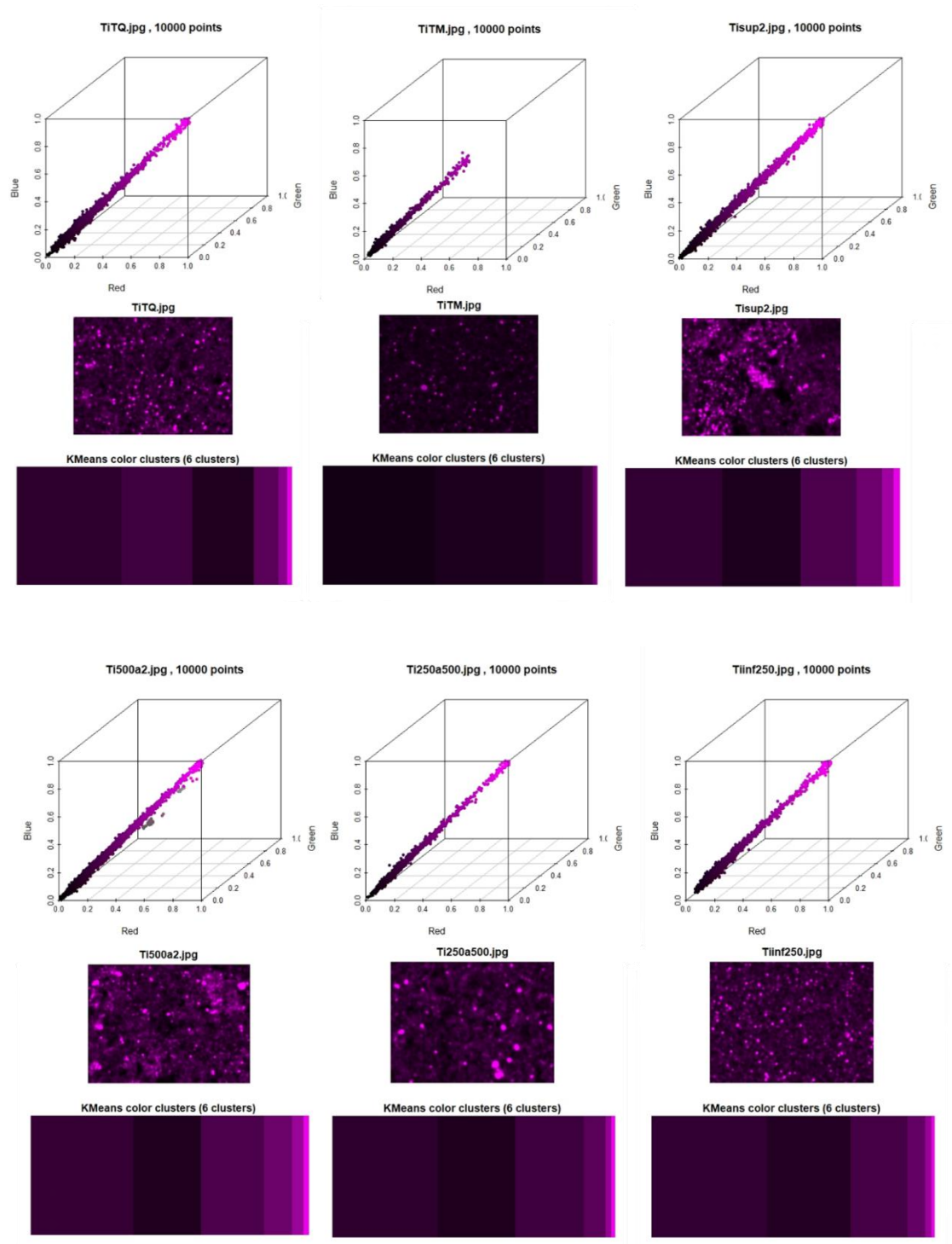
- Potássio (K)



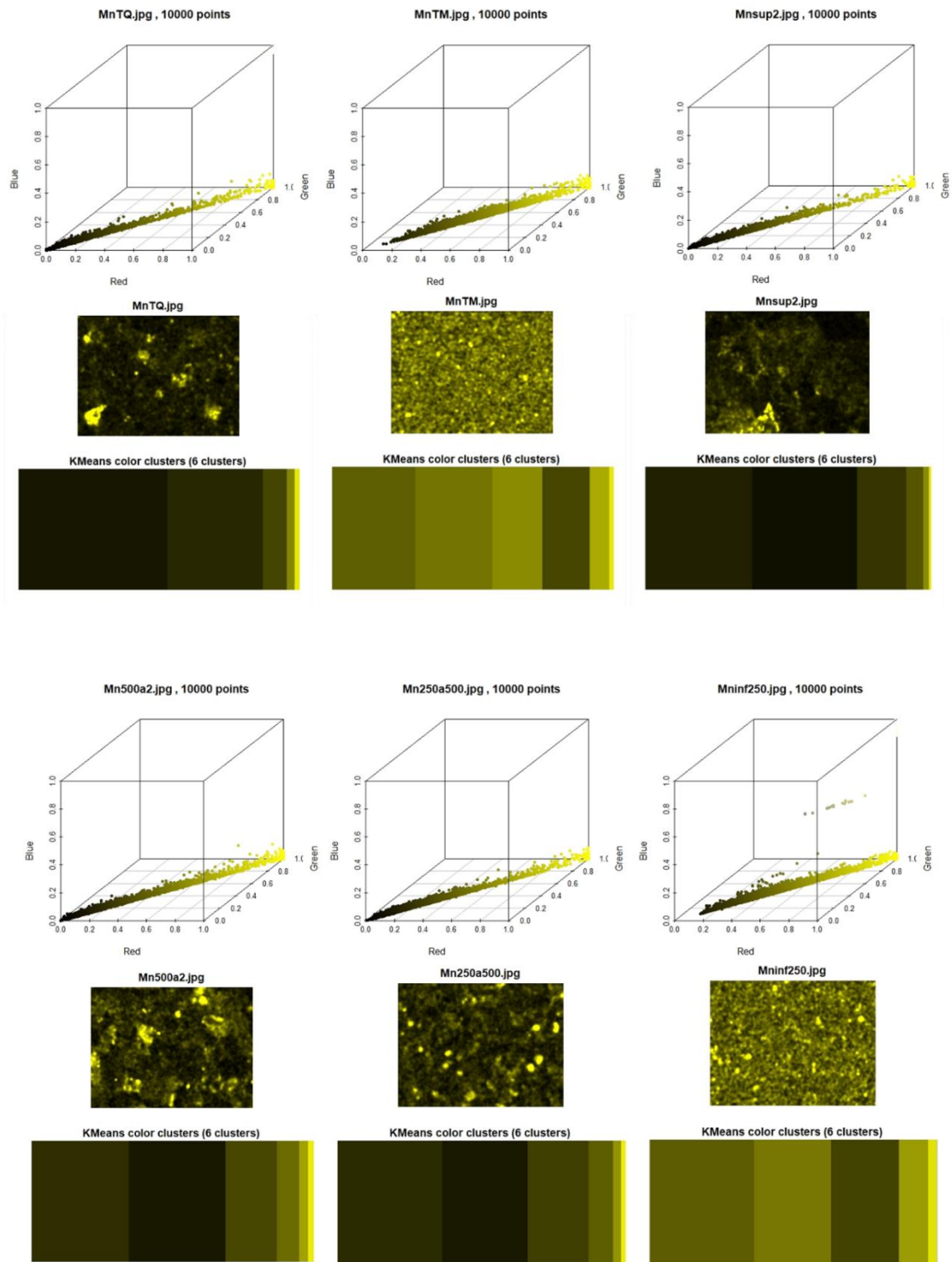
- Cálcio (Ca)



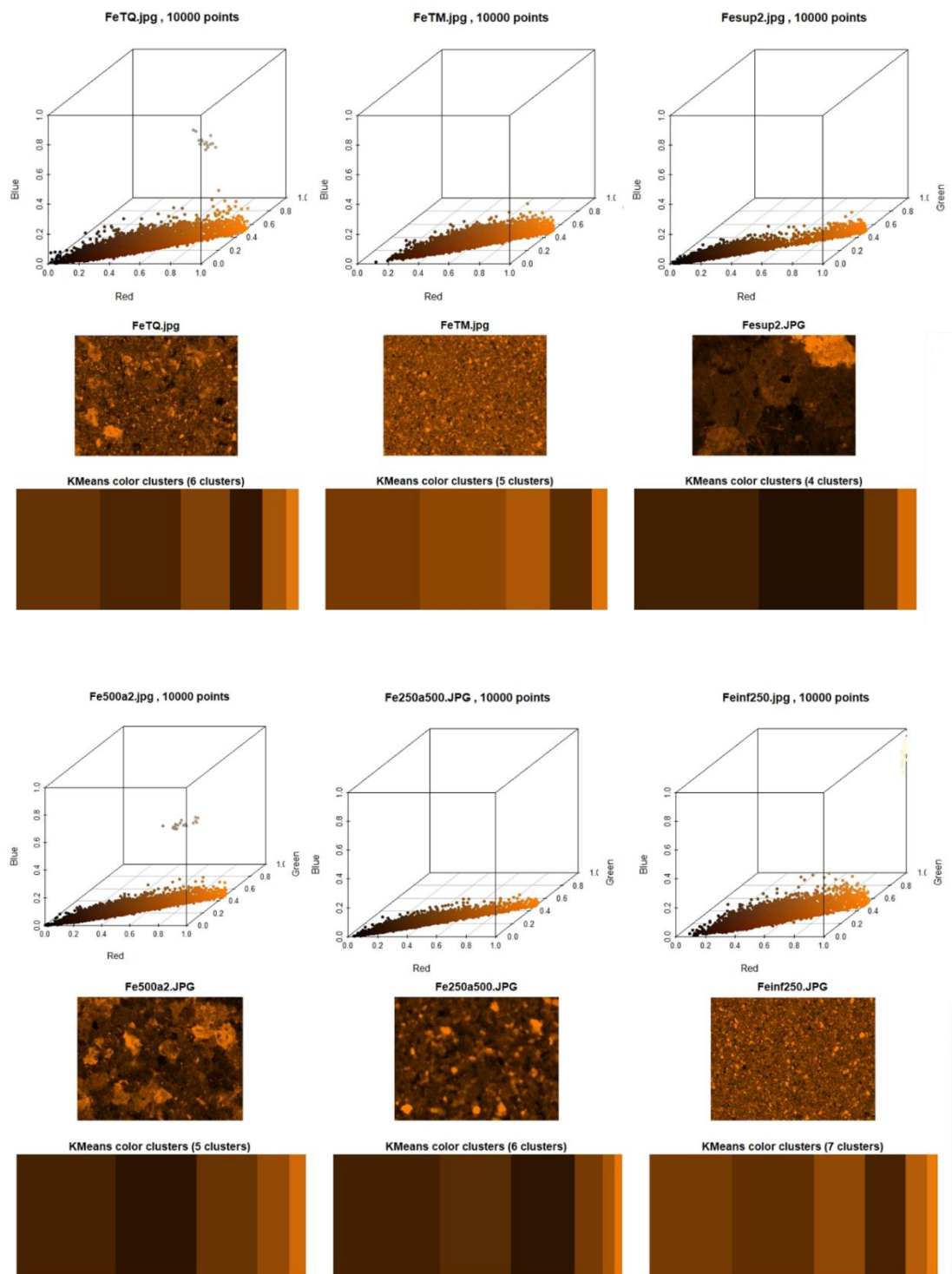
- Titânio (Ti)



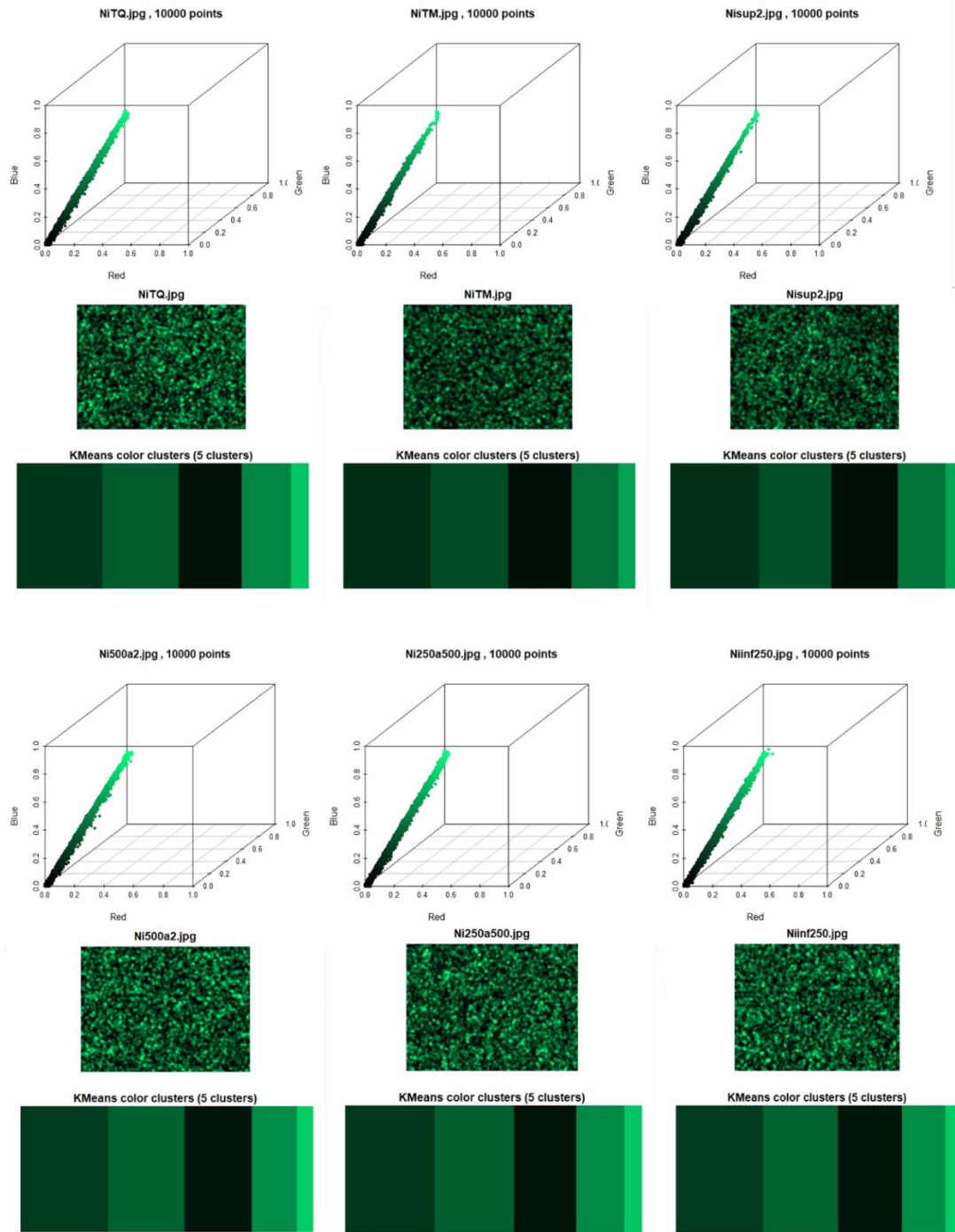
- Manganês (Mn)



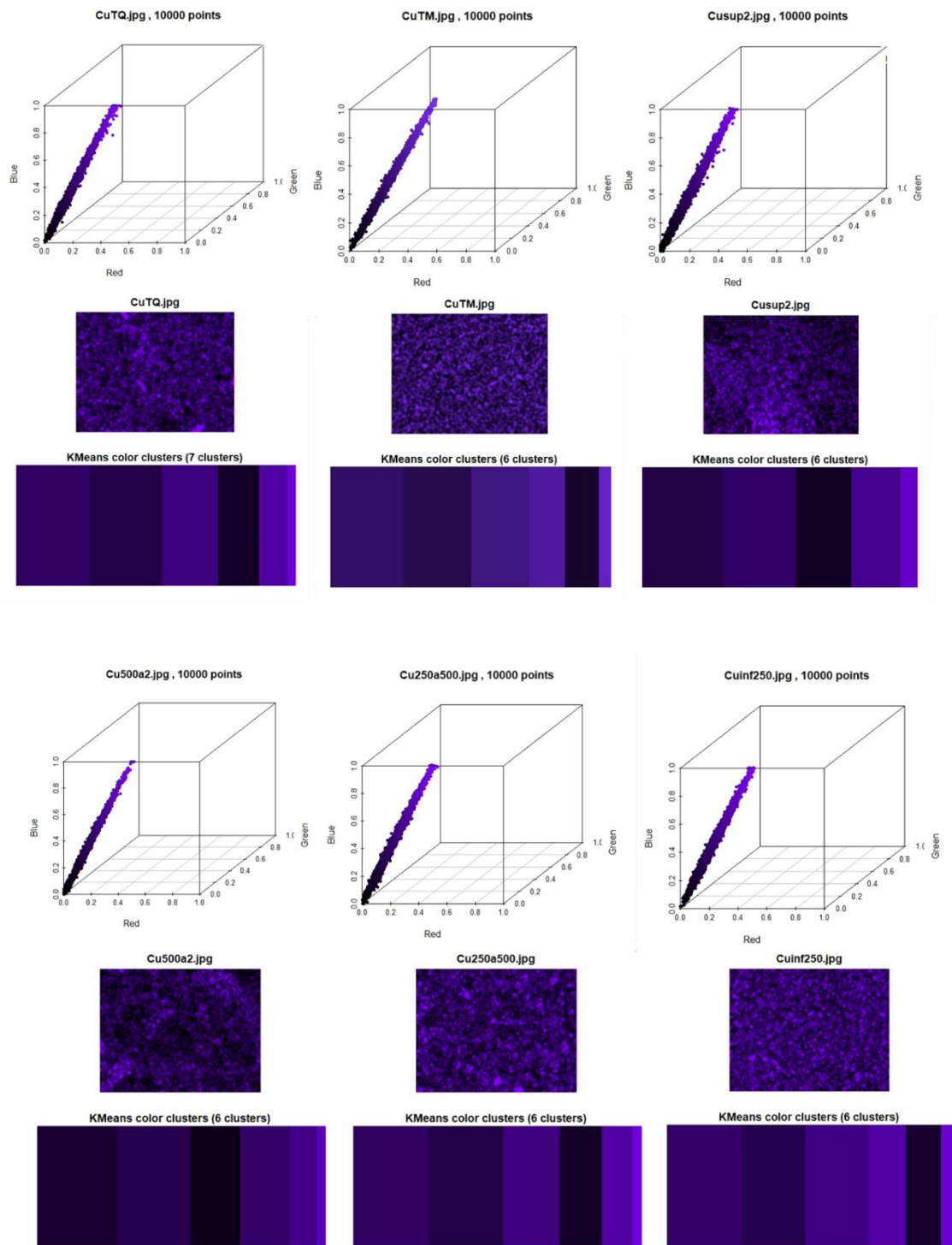
- Ferro (Fe)



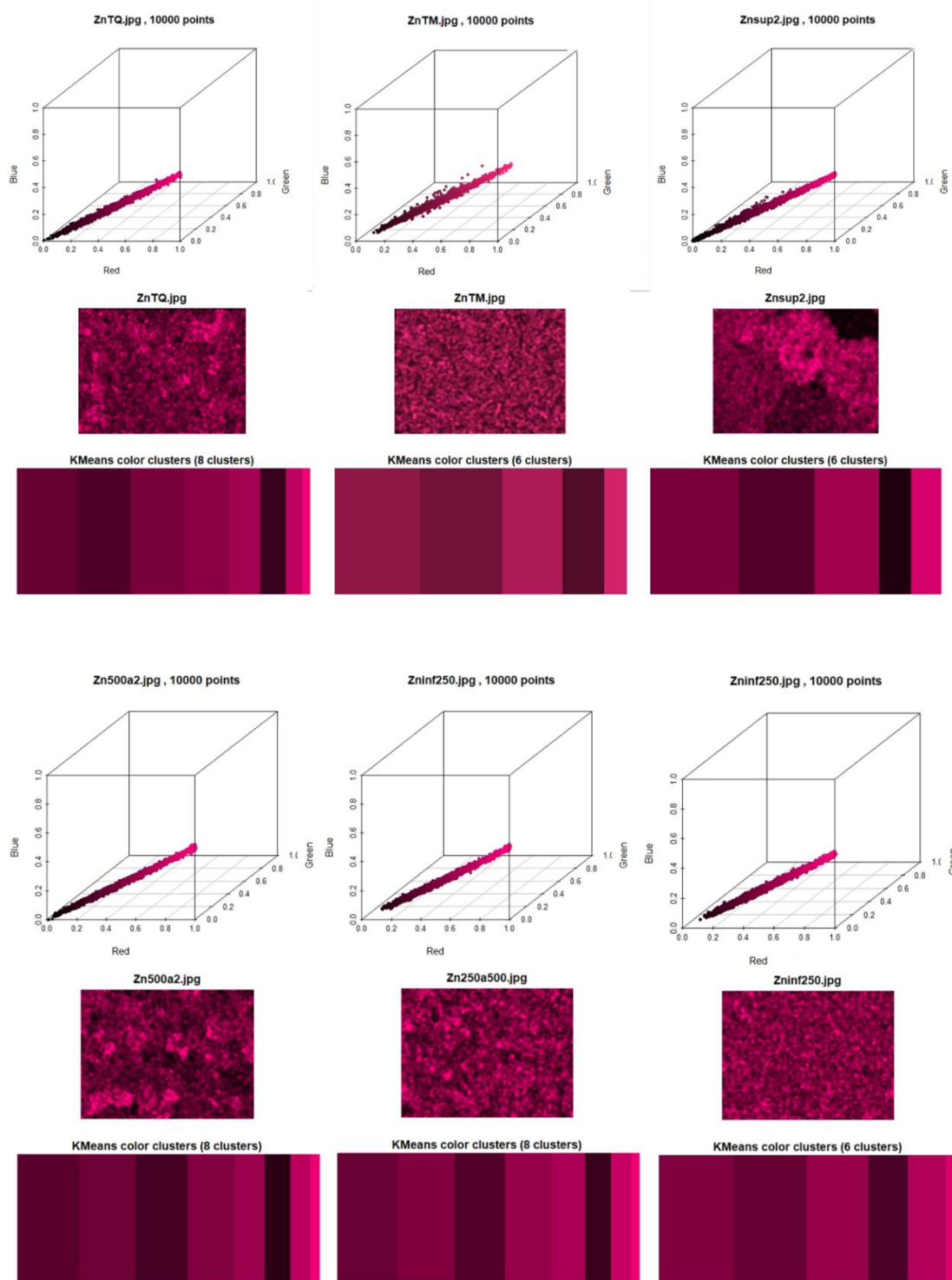
- Níquel (Ni)



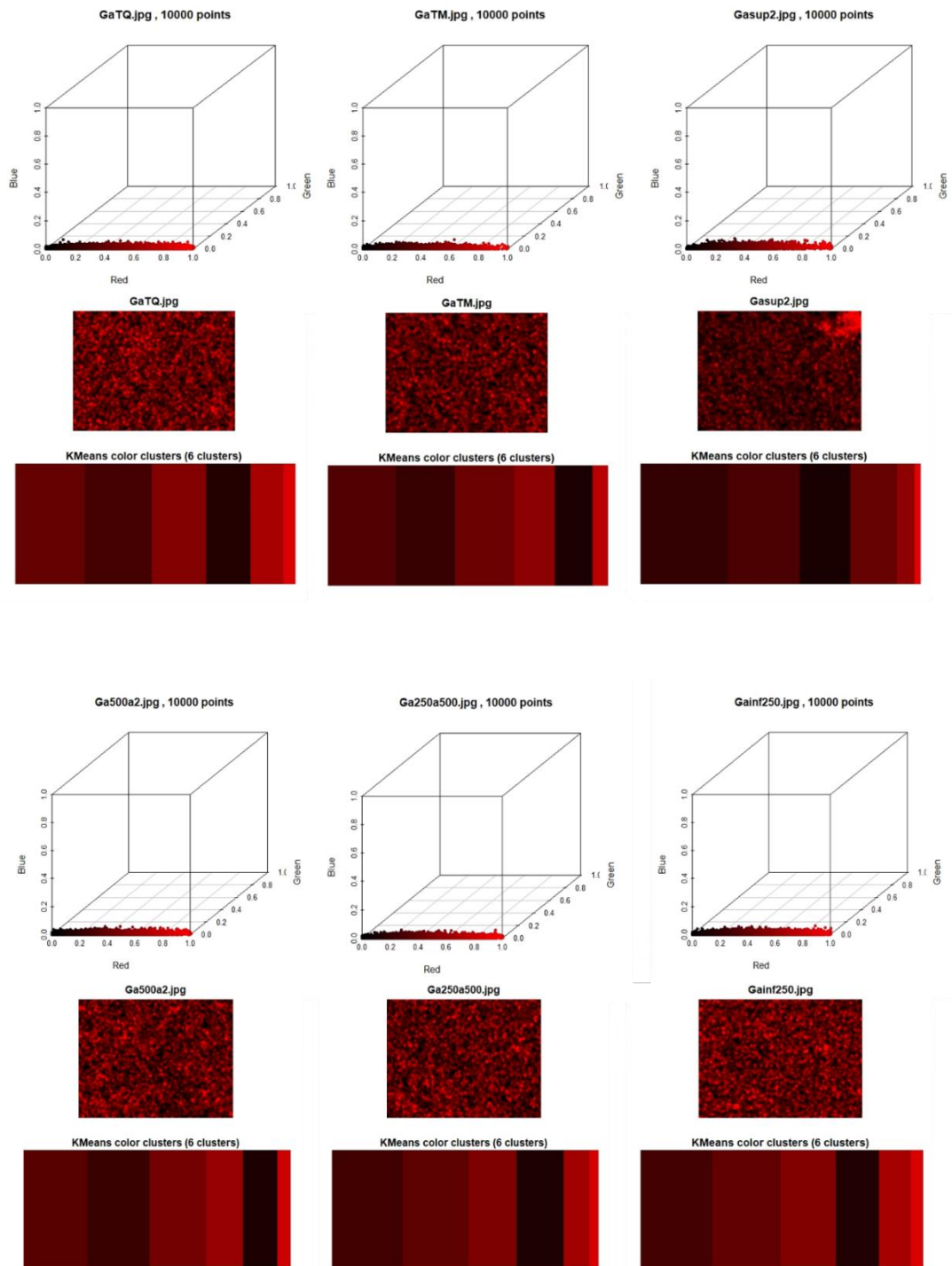
- Cobre (Cu)



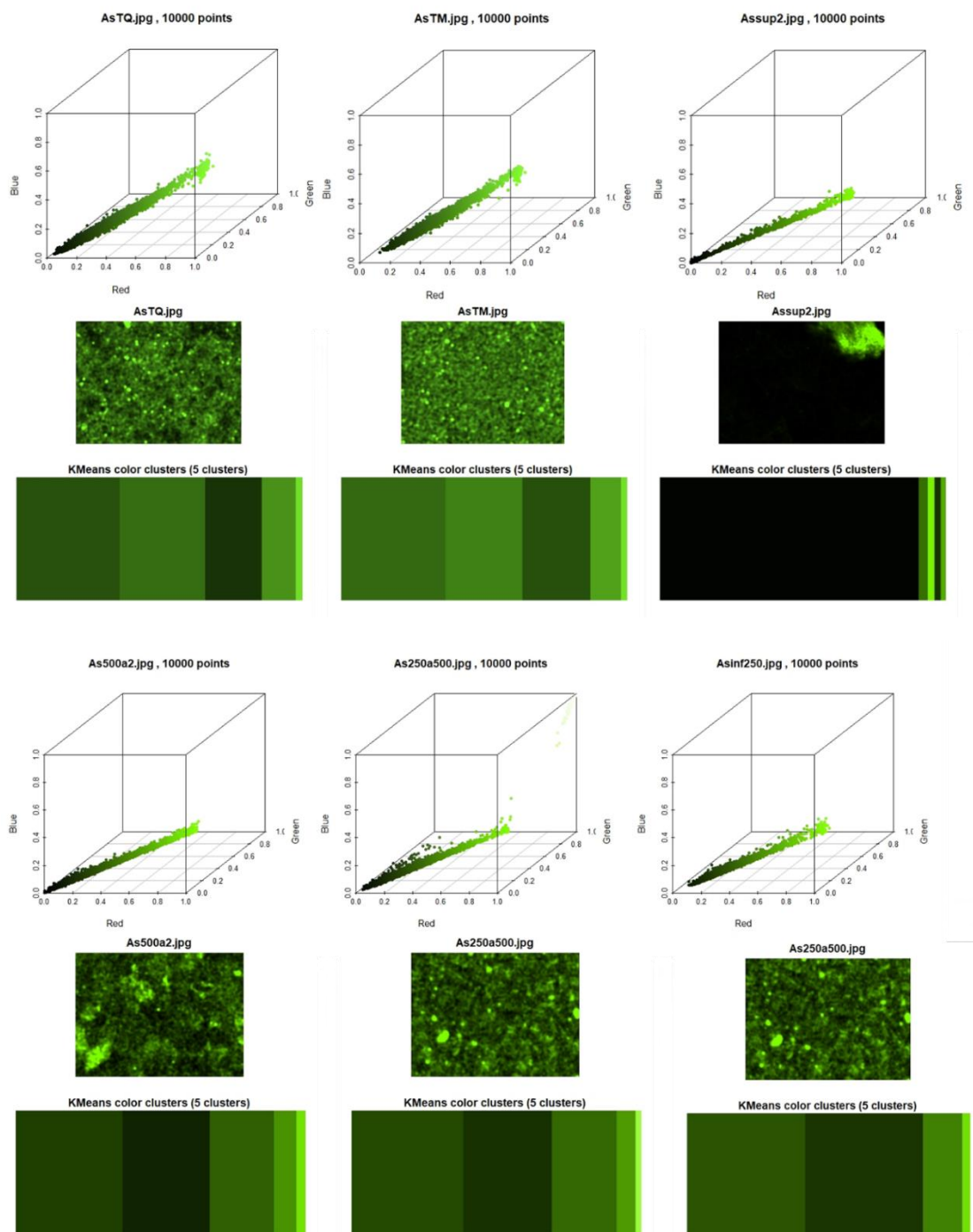
- Zinco (Zn)



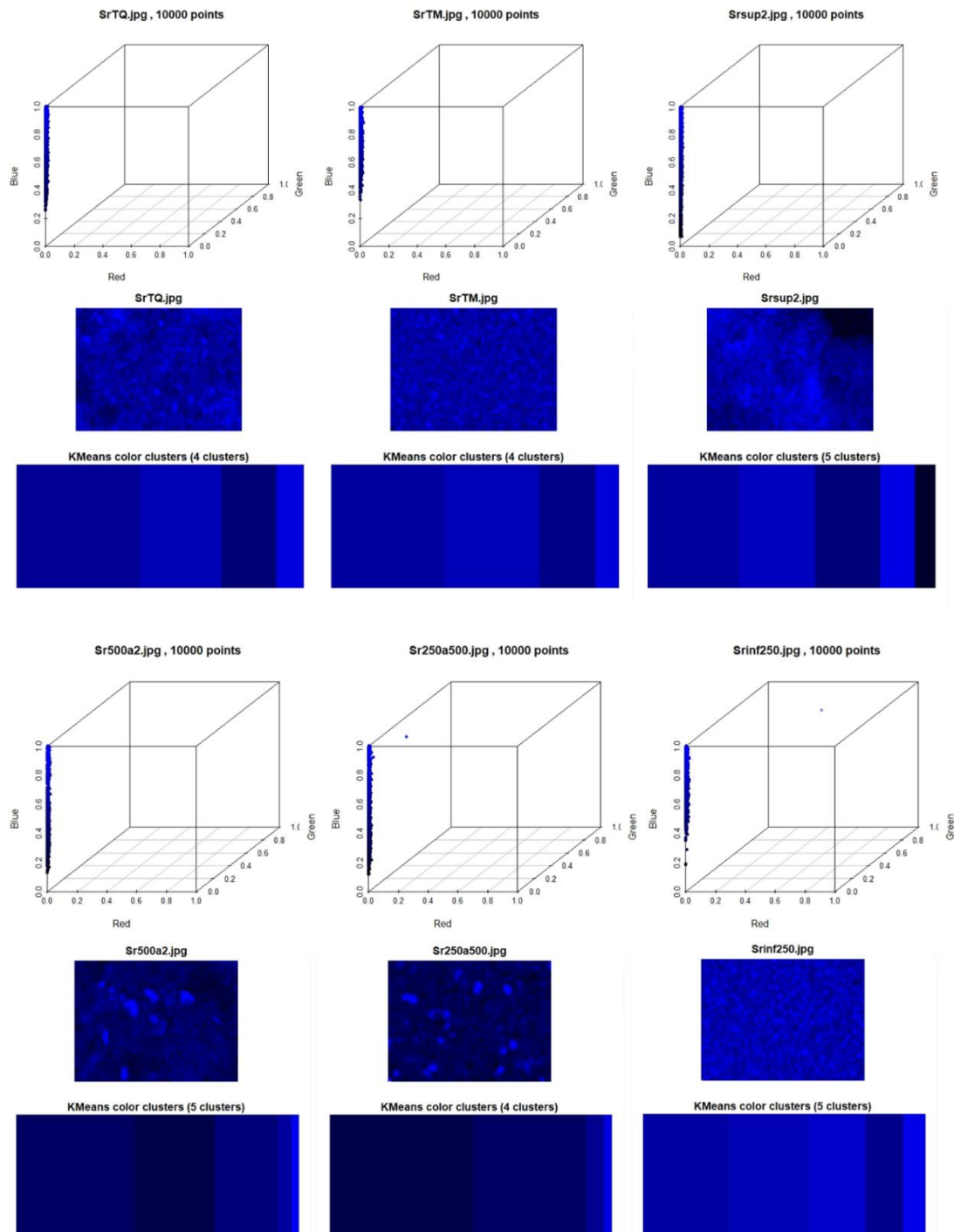
- Gálio (Ga)



- Arsénio (As)



- Estrôncio (Sr)



- Ítrio (Y)

